PHYSIKAL[illegible] CHEM[illegible]

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · [illegible] JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

[illegible] THERMODYNAMIK · [illegible]

[illegible]TROCHEMIE · [illegible]



185. BAND HEFT 2 NOVEMBER 19[illegible]

A[illegible] VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., [illegible]

[illegible] pro Band RM. 26.80

Z. phys[illegible]

Inhalt.

Seite

Kurt Neumann und *Virgil Costeanu*, Über den Verdampfungskoeffizienten polarer Kristalle. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 9. 39) . . . 65

Roman Skrabal, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Äther. (Eingegangen am 6. 9. 39) . . . 81

Gerhard Schmid und *Otto Rommel*, Zerreißen von Makromolekülen mit Ultraschall. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 39) . . . 97

A. Stern und *F. Pruckner*, Lichtabsorption einiger Derivate des Bacteriochlorophylls. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 12. 9. 39) . . . 140

R. Vogel, Schlußbemerkung zur Diskussion mit Herrn E. Jänecke. (Eingegangen am 30. 9. 39) . . . 152

Preisaufgabe der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften 153

Bücherschau.

W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Teil 3 . . . 154
E. Weihrich, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. 2. Aufl. . . . 155
W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum . . . 155
A. Mittasch, Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie . . . 156
A. Mittasch, Schopenhauer und die Chemie . . . 157
Spectrochimica Acta. Ein Forschungsarchiv . . . 157
E. A. Hauser, Colloidal Phenomina. An Introduction to the Science of Colloids . . . 158
The National Physical Laboratory. Collected Researches. Bd. XXIV . . . 158
R. C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry . . . 159
Sir Chandrasekhara Venkata Raman. 1888 — 7. November — 1938 . . . 160
H. Mohler, Beziehungen der Chemie zum neuen Weltbild der Physik . . . 160

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Skrabal, Zur alkalischen Verseifung des Polyvinylacetates. (Eingegangen am 3. 10. 39.)

P. H. Hermans und *P. Platzek*, Die polarisationsoptische Analyse des Deformationsvorgangs isotroper Hydratzellulosefäden. I. Die Doppelbrechung in ungequollenem Zustand. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 14. 10. 39.)

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 18, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Über den Verdampfungskoeffizienten polarer Kristalle[1]).

Von

Kurt Neumann und Virgil Costeanu.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 39.)

1. Mit Hilfe einer neu entwickelten Apparatur wurden die Dampfdrucke des Kaliumperrhenates nach der KNUDSENschen Ausströmungsmethode gemessen und daraus die Verdampfungswärmen und die Schmelzwärme berechnet.

2. Bei derselben Substanz wurde an gespaltenen Kriställchen der Verdampfungskoeffizient im Hochvakuum bestimmt.

Der erhaltene Wert von etwa 0'8 erscheint zuerst unerwartet groß. Er wird jedoch verständlich durch Betrachtung der Elementarvorgänge während des Verdampfungsprozesses. Einerseits bewirkt der an den Ecken und Kanten stattfindende Angriff sowie die Hohlkeimbildung in den Flächen während der Verdampfung eine Aufrauhung der Oberfläche, wodurch die Zahl der Wachstumsstellen vergrößert und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Eine theoretische Berechnung der für den Platzwechsel erforderlichen Aktivierungsenergien zeigt außerdem, daß auf manchen Flächen eine lebhafte Oberflächenwanderung zu erwarten ist, die die Verdampfung ebenfalls erleichtert.

I. Einleitung.

Aus kinetischen Betrachtungen leitete H. HERTZ[2]) für die Verdampfungs- bzw. Kondensationsgeschwindigkeit die Beziehung

$$W_{\mathrm{Verd.}} = W_{\mathrm{Kond.}} = \alpha \cdot \frac{1}{4} \cdot \bar{c} \cdot n = \alpha \cdot \frac{N}{\sqrt{2\pi MRT}} \, p \qquad (1)$$

ab, wobei $\bar{c}$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit, n die Molekülzahl pro Kubikzentimeter, N die AVOGADROsche Zahl, M das Molekulargewicht, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und p den Druck bedeuten.

Die Größe α wurde als Verdampfungs- bzw. Kondensationskoeffizient bezeichnet. Die von KNUDSEN und anderen an flüssigem Quecksilber ausgeführten Messungen ergaben für α den Wert ~ 1. Untersuchungen an homöopolaren festen Substanzen führten zu etwas kleineren Werten, etwa zwischen 1 und 0'1.

Über das Wesen des Verdampfungs- bzw. Kondensationskoeffizienten herrschten bis vor kurzem sehr unklare Vorstellungen, insbesondere wurden diese Größen oft mit dem Akkomodationskoeffi-

[1]) D. 83. [2]) H. HERTZ, Wied. Ann. 17 (1882) 193.

zienten verwechselt. Erst in jüngster Zeit konnte M. VOLMER[1]) den Mechanismus der Verdampfung bzw. Kondensation fester Stoffe durch eine konsequente kinetische Erweiterung der von KOSSEL[2]) und STRANSKI[3]) herrührenden Vorstellungen über den Auf- und Abbau der Kristalle klarlegen.

Hiernach ist die Ursache für einen Wert $\alpha < 1$ bei Verdampfung darin zu suchen, daß im allgemeinen nur ein kleiner Bruchteil der Begrenzungsflächen eines Kristalls aus Wachstumsstellen besteht, von denen allein eine ungehemmte Verdampfung stattfinden kann, während die Verdampfung aus einer Netzebene eine größere Aktivierungswärme als die mittlere Verdampfungswärme erfordert. Ebenso werden bei der Kondensation der größte Teil der einfallenden Moleküle auf glatte Netzebenen auftreten, wo sie erheblich loser gebunden werden als an den Wachstumsstellen. Die dadurch entstehenden Verzögerungen können jedoch weitgehend durch den Einfluß der Oberflächenwanderung wieder aufgehoben werden. Durch diese Wanderung können die Moleküle bei dem Verdampfungsvorgang aus der Wachstumsstelle zunächst in die Oberfläche austreten, von der aus sie sekundär in den Gasraum gelangen. Dieser Vorgang verläuft wegen der kleineren Aktivierungswärme bedeutend schneller als die direkte Verdampfung. Ebenso können bei dem Kondensationsprozeß die Moleküle, die nur lose auf eine Kristallfläche gebunden werden, bevor sie wiederverdampfen, an eine Wachstumsstelle gelangen und da festgebunden werden.

Die bisherigen Messungen sind ausschließlich an homöopolaren Substanzen vorgenommen worden. Nach VOLMER (loc. cit.) (vgl. auch K. NEUMANN)[4]) müssen aber ähnliche Verhältnisse auch an heteropolaren Kristallen auftreten, da auch hier eine Oberflächenwanderung möglich ist, und zwar in der Weise, daß ein Dipolmolekül um die Achse des einen Ions umklappt und auf diese Weise um die Hälfte der Gitterkonstante weiterkommt. Zu diesem Schritt wird ein kleinerer Energiebetrag als die molekulare Verdampfungswärme benötigt. Eine solche Wanderung wurde bereits von GYULAI[5]) beobachtet, aber nicht als solche gedeutet. Er erhitzte ein Kochsalzkristall in einer Platin-

[1]) M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff. 1939. [2]) KOSSEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **135** (1927). [3]) I. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 342; (B) **26** (1934) 100; (B) **26** (1934) 114. Z. Kristallogr. **78** (1931) 373; **83** (1932) 155; **88** (1934) 325. [4]) K. NEUMANN, Z. Elektrochem. **44** (1938) 474. [5]) Z. GYULAI, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 159.

drahtschlinge, die vom Strom durchflossen war, und stellte fest, daß sich an den kalten Kristallkanten mehrere kleine Kriställchen bildeten, die auf Kosten der erhitzten Stellen entstanden waren. Er nahm einen Massentransport über die Dampfphase an. K. NEUMANN[1]) beschäftigte sich mit diesem Experiment und zeigte eindeutig, daß es sich um einen Oberflächenwanderungseffekt handelt.

Die experimentelle Prüfung dieser Vorstellung an einem konkreten Beispiel ist die Aufgabe dieser Arbeit. Um eventuell die Verdampfungsgeschwindigkeit auch über die flüssige Phase messen zu können, wurde eine Substanz gewählt, deren Dampfdrucke in der Nähe des Schmelzpunktes voraussichtlich in der geeigneten Größenordnung von etwa 10^{-3} mm *Hg* liegen würden. Wegen seines hohen Siedepunktes waren solche Verhältnisse beim Kaliumperrhenat zu erwarten. Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit über dem Schmelzpunkt wären wegen der Dipolnatur der Flüssigkeit nicht uninteressant gewesen. Sie scheiterten jedoch an der Schwierigkeit, eine definierte Oberfläche zu erzeugen, da die Flüssigkeit die in Frage kommenden Gefäßmaterialien (Glas, Quarz, Platin) zu stark benetzte.

II. Experimentelles.

Die erste Aufgabe war die Bestimmung der Dampfdrucke des Kaliumperrhenates. Hierzu wurde die KNUDSENsche Ausströmungsmethode verwendet und zwar in einer Anordnung, die in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Die verdampfende Substanz wurde mit einer schon früher beschriebenen Mikrowaage[2]) bestimmt.

Die Waage ist mittels eines Zwischenstückes aus Glas, welches oben und unten einen Schliff und seitwärts einen Ansatz zwecks Evakuierens trägt, auf eine Quarzbirne aufgesetzt. Die Quarzbirne taucht in ein Bleibad ein, das elektrisch geheizt werden kann. Der Bleiofen wurde mit Hilfe von Drahtseilen, Rollen und Gegengewichten so befestigt, daß er nach oben und unten — fahrstuhlartig — in einem stabilen Holzgerüst bewegt werden konnte. Auf diese Weise konnte man durch Vorheizen des Ofens die Quarzbirne in wenigen Minuten auf die gewünschte Temperatur bringen.

Die Temperatur des Bleiofens wurde mit einem *Pt*/*Pt*—*Rh*-Thermoelement in Kompensationsschaltung gemessen.

---

[1]) K. NEUMANN, Z. Elektrochem. **44** (1938) 474. [2]) M. VOLMER, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Band (1931) 863.

Die Glasteile der Apparatur und die Quarzbirne berührten nicht die Aufhängevorrichtung des Bleiofens, sondern wurden, wie aus der Abb. 1 ersichtlich, an einem schweren, gußeisernen Tisch befestigt. Dies erwies sich als notwendig wegen der Erschütterungsempfindlichkeit der Mikrowaage.

Unmittelbar an der Stelle, wo sie aus dem Bleibade herausragte, wurde die Quarzbirne mit einer von Wasser durchflossenen Bleirohrschlange gekühlt. Dieselbe Bleiröhre war auch um den Schliff ein

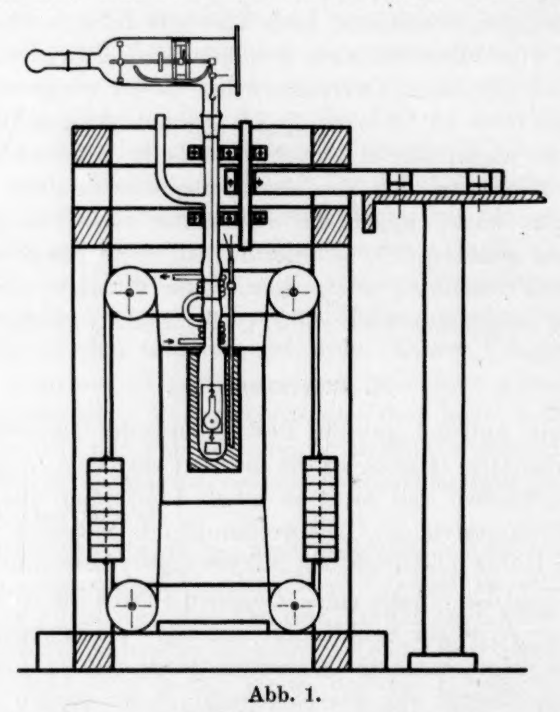


Abb. 1.

paarmal gewickelt. An der Mikrowaage hing ein langer Platindraht, an dessen Ende ein kleiner *Pt*-Drahtrahmen befestigt war (in Abb. 1 der Deutlichkeit halber in vergrößertem Maßstab gezeichnet). Der Rahmen trug oben einen Haken zur Aufhängung des Meßgefäßes und unten ein zusätzliches Belastungsgewicht für die Mikrowaage. Die Mikrowaage wurde mittels Spiegel, Fernrohr und Skala abgelesen. Als Verdampfungsgefäß wurde für die Messungen an der festen Substanz ein sehr dünnwandiges (0·1 bis 0·2 mm Wandstärke) Kölbchen aus Supremax-Glas verwendet, in welches seitwärts mit einem glühen-

den *Pt*-Draht ein kleines Loch gebohrt worden war; für die Messungen über den Schmelzpunkt diente ein Gefäß aus Platin von der Firma Heraeus.

Zur Durchführung einer Messung wurde der Ofen in die unterste Lage gebracht und auf die gewünschte Temperatur angeheizt. Dann wurde das gefüllte Meßgefäß an dem Haken aufgehängt, die Waage mit dem inneren System auf die Quarzbirne aufgesetzt und die Apparatur evakuiert. Zur Kontrolle des Vakuums diente ein MAC-LEOD-Manometer. Nun wurde die Quarzbirne durch Heben des Ofens in das Bleibad eingetaucht. In etwa 10 bis 15 Minuten stellte sich dann meist eine konstante Temperatur ein, die während der Messungen kontrolliert wurde. Von nun ab wurde die Waage beobachtet. Beim Durchgang durch einen bestimmten Teilstrich, der als Nullpunkt gewählt wurde, wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt und die Waage mit einem genau gewogenen Reitergewicht von etwa 1 mg zusätzlich belastet. Als sie wieder den Nullpunkt erreichte, wurde die Zeit abgestoppt. Auf diese Weise hatte man die Verdampfungszeit für eine Substanzmenge, die dem Gewicht des Reiters entspricht, bei einer bekannten Bleibadtemperatur bestimmt. Jeder Versuch wurde bei derselben Temperatur mehrmals wiederholt, um sich von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überzeugen.

III. Bemerkungen zur Auswertung der Messungen.

Unter der Voraussetzung, daß außerhalb des Verdampfungsgefäßes Hochvakuum herrscht, errechnet sich der Dampfdruck p zu

$$p = \frac{g}{q} \cdot \sqrt{\frac{2\pi R}{M}} \cdot \frac{\sqrt{T}}{z}, \tag{2}$$

worin g die in der Zeit z ausströmende Gewichtsmenge, M das Molekulargewicht, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, q den Lochquerschnitt bedeuten. Inwieweit diese Voraussetzung erfüllt ist, zeigt folgende Überlegung:

Nach KNUDSEN[1]) gilt für die Durchströmung eines Gases in einer zylindrischen Röhre die Gleichung:

$$Q_t = \frac{1}{\sqrt{\varrho_1}} \cdot \frac{p_1 - p_2}{W}; \quad W = \frac{3l}{4\sqrt{\pi \cdot 2} \cdot r^3},$$

wo Q_t die sekundlich durchströmende Gasmenge, gemessen in p.v., ϱ_1 das spezifische Gewicht des Gases bei 1 Dyn/cm², W eine Konstante,

[1]) M. KNUDSEN, Ann. Physik 28 (1909) 999.

die von den Dimensionen der Röhre (r und l) abhängt, und p_1 und p_2 die Drucke an den beiden Enden der Röhre bedeuten.

Der Druck an der Stelle des Verdampfungsgefäßes errechnet sich bei Berücksichtigung der Gasgleichung unter Annahme $p_2 = 0$ an der Stelle, wo die Quarzbirne gekühlt wird, zu:

$$p_1 = \frac{Q_t \cdot \sqrt{RT} \cdot 3l}{\sqrt{2\pi M} \cdot 4r^3}.$$

Das ergibt etwa für den Versuch 6 (Tabelle 1) $p_1 = 8{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$. Der gemessene Dampfdruck betrug in diesem Falle $p = 1{\cdot}67 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Der Fehler beträgt somit:

$$\frac{dp}{p} = \frac{8{\cdot}8 \cdot 10^{-6}}{1{\cdot}67 \cdot 10^{-3}} = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-3} = 0{\cdot}53\,\%.$$

Diese Vakuumkorrektur wurde für sämtliche Punkte ausgerechnet und den gemessenen p-Werten zugezählt.

Die Gleichung (2) setzt weiter voraus, daß die mittlere freie Weglänge des Gases groß im Vergleich mit dem Lochdurchmesser ist. Die freie Weglänge beträgt:

$$\lambda = \frac{R \cdot T}{\sqrt{2}\,\pi \cdot d^2 N \cdot p}\ \text{cm},$$

wobei p den Druck, N die Avogadrosche Zahl und d den Moleküldurchmesser bedeuten. Setzen wir für den Moleküldurchmesser die kleinste Entfernung der Ionen im Kristallgitter $d = 7{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm, so ergibt sich für $p = 1{\cdot}4$ Dyn/cm² bei 804° (Versuch 5, Tabelle 1):

$$\lambda = \frac{8{\cdot}313 \cdot 10^7 \cdot 8{\cdot}04 \cdot 10^2}{\pi \cdot \sqrt{2}\, 55 \cdot 10^{-16} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 1{\cdot}4} \approx 4\ \text{cm}.$$

Die freie Weglänge ist also sehr groß gegenüber dem Lochdurchmesser.

Die Temperatur des Bades konnte mit einer Genauigkeit von etwa 0·5° gemessen werden. Zur Ermittelung der Temperatur der verdampfenden Substanz ist zu berücksichtigen, daß dem Kölbchen die Verdampfungswärme der Substanz entzogen wird. Die Verdampfungskorrektur der Temperatur errechnet sich im stationären Zustand[1]) zu:

$$dT = \frac{dn \cdot L}{4 \cdot O \cdot C \cdot T^3},$$

wobei L die molare Verdampfungswärme in cal, dn die sekundlich verdampfte Substanzmenge in Mol, O die Oberfläche des Verdamp-

[1]) M. Volmer, Z. physik. Chem. Bodenstein-Band (1931) 863.

fungsgefäßes in Quadratzentimeter (in diesem Falle O = etwa 4·5 cm²), C die Strahlungskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten.

Im Falle des Versuches 6 (Tabelle 1) ergibt sich:

$$dT = \frac{5{\cdot}3 \cdot 10^{4} \cdot 5{\cdot}86 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 4{\cdot}5 \cdot 1{\cdot}37 \cdot 10^{-12} (8{\cdot}12)^{3} \cdot 10^{6}} = 2{\cdot}35 \cdot 10^{-2} \text{ Grad.}$$

Der Fehler ist also völlig unbedeutend.

Falls rings um die Quarzbirne überall die Temperatur des Bleibades herrschen würde, könnte man also die Temperatur des Verdampfungsgefäßes gleich der Badtemperatur setzen. Dies ist aber nicht der Fall. Die Quarzbirne ragt aus dem Bleibade heraus und wird an dieser Stelle gekühlt. Infolge der Abstrahlung an die gekühlten Stellen entsteht eine Temperaturerniedrigung, die im stationären Zustand durch folgenden Ausdruck[1]) gegeben ist:

$$dT = \frac{r^2}{16 h^2}\left(T - \frac{T_0^4}{T^3}\right) = F\left(T - \frac{T_0^4}{T^3}\right). \tag{3}$$

Hierbei ist r der Radius der Quarzbirne, h die Höhe der gekühlten Stelle über dem Verdampfungsgefäß, T die absolute Temperatur des Bleibades und T_0 die Temperatur der gekühlten Stelle. Der Faktor F ist eine Apparaturkonstante, die sich nicht ändert, solange die Aufhängevorrichtung des Gefäßes unverändert bleibt und die Quarzbirne gleich tief in das Bleibad eingetaucht wird. Da eine exakte Bestimmung dieses Faktors durch direkte Ausmessung der Apparatur schwierig ist, wurde folgender Weg eingeschlagen.

An der Mikrowaage wurde an derselben Stelle, wo sonst das Verdampfungsgefäß hängt, eine Glaskugel aus Supremaxglas aufgehängt. An dem untersten Teil dieser Glaskugel wurde ein kleines Metallkügelchen mit einem winzigen Tropfen umkristallisierten und geschmolzenen $KReO_4$ gekittet. Der Ofen wurde auf 545° C angeheizt, die Apparatur evakuiert und die Quarzbirne in das Bleibad eingetaucht. Von nun an wurde die Waage beobachtet und die Temperatur des Bades langsam um etwa 1° in 15 Minuten erhöht. Beim Erreichen des Schmelzpunktes des $KReO_4$ löste sich das Metallkügelchen von der Glaskugel ab, und die Waage, die sich vorher im Gleichgewicht befand, klappte um. Dies geschah bei einer Badtemperatur von 555·5° C. Das $KReO_4$ schmilzt bei 550° C; es folgt also für $dT = 5{\cdot}5°$ und aus der Gleichung (3) für $F = 0{\cdot}68 \cdot 10^{-2}$. Mit Hilfe dieser Gleichung wurden dann die Temperaturkorrekturen für

[1]) K. Neumann und E. Lichtenberg, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 89.

sämtliche Meßpunkte ausgerechnet. In den folgenden Tabellen sind gleich die korrigierten Werte angegeben.

Die Temperaturkorrektion für den Strahlungsverlust wurde außerdem, unabhängig von der Gleichung (3), mit einem eingeschmolzenen Thermoelement für den Bereich von 700° bis 850° K gemessen. Die Ergebnisse stimmten mit denen aus Gleichung (3) berechneten Werten hinreichend genau überein. Für dT bei 550° ergab sich z. B. 5·7° gegen 5·5° nach Gleichung (3) berechnet.

Andere Fehler, mit welchen die Dampfdruckmessungen behaftet sind, treten beim Bestimmen des Reitergewichtes ($\pm 0{\cdot}24\,\%$) und beim Ausmessen der Löcher des Verdampfungsgefäßes ($\pm 0{\cdot}49\,\%$) auf. Bei der Bestimmung der Verdampfungszeit mit der Mikrowaage kann ein Fehler von $\pm 0{\cdot}24\,\%$ auftreten. Aus den erwähnten Fehlern errechnet sich aus Gleichung (3) der mittlere Gesamtfehler zu

$$\frac{dp}{p} = \sqrt{\left(\frac{dg}{g}\right)^2 + \left(\frac{dq}{q}\right)^2 + \left(\frac{dT}{2T}\right)^2 + \left(\frac{dz}{z}\right)^2} \approx 1{\cdot}0\,\%.$$

Der Dampfdruck p ändert sich aber außerdem exponentiell mit $1/T$, so daß die Unsicherheit bei der Temperaturmessung viel mehr ausmacht als der Fehler in den reinen Druckbestimmungen.

Aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ergibt sich die zu der Temperaturgenauigkeit ΔT gehörende Druckunsicherheit zu $\Delta p/p = L/RT^2 \cdot \Delta T$. Mit $L = 73000$ cal (vgl. nächsten Abschnitt) und $\Delta T = 0{\cdot}5°$ ergibt sich für $T = 800°$:

$$\frac{\Delta p}{p} \approx 3\,\%.$$

Der mittlere Gesamtfehler der Meßwerte dürfte also etwa

$$\frac{dp}{p} = \sqrt{1^2 + 3^2} \approx 3{\cdot}2\,\%$$

betragen.

IV. Die Versuche.

1. Die Dampfdruckmessungen.

Die gemessenen Dampfdrucke des Kaliumperrhenates sind in der Tabelle 1 verzeichnet. In Abb. 2 sind die Meßpunkte in der üblichen Darstellung ($\log p$ gegen $1/T$) aufgetragen.

Daraus ergeben sich für die feste und flüssige Substanz die Gleichungen:

$$\log p_{\text{fest}} = 22{\cdot}045 + \frac{16092}{T}, \tag{4}$$

$$\log p_{\text{flüssig}} = 15{\cdot}586 + \frac{11666}{T}, \tag{5}$$

sowie die Verdampfungswärmen und die Schmelzwärme zu:

$$L_{\text{fest}} = 73{\cdot}28 \text{ kcal/Mol}$$
$$L_{\text{flüssig}} = 53{\cdot}12 \text{ kcal/Mol}$$
$$L_{\text{schmelz.}} = L_{\text{fest}} - L_{\text{flüssig}} = 20{\cdot}16 \text{ kcal/Mol.}$$

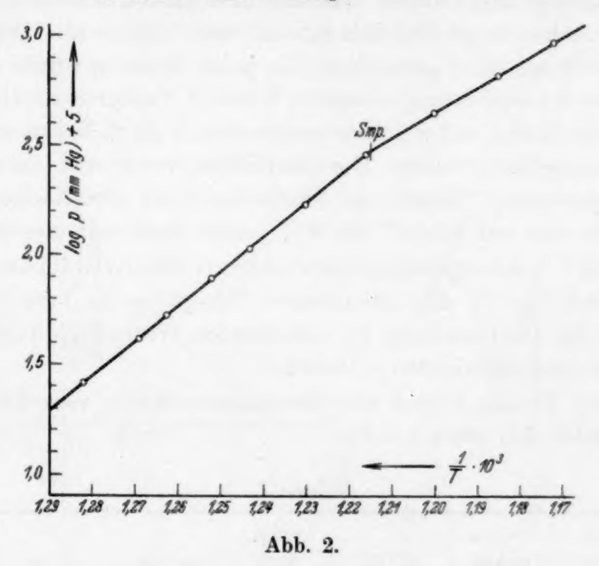


Abb. 2.

Tabelle 1. Dampfdrucke des $KReO_4$.

Nr.	Verd. Gewicht $\cdot 10^3$	Lochquerschnitt $\cdot 10^2$ in cm^2	$T°$ K	Verd. Zeit in Sek.	$p \cdot 10^3$ mm Hg (beob.)	$p \cdot 10^3$ mm Hg (ber.)	dp/p %
1	0·87	1·01 (0)	780	936 (0)	0·26 (0)	0·259	+ 0·1
2	1·02	0·73 (5)	788	944 (0)	0·41 (7)	0·420	− 0·7
3	0·87	1·01 (0)	792	462 (0)	0·53 (0)	0·533	− 0·5
4	0·87	2·92 (8)	798	108 (3)	0·78 (5)	0·758	+ 3·2
5	0·87	2·92 (8)	804	800	1·06 (9)	1·079	− 0·9
6	0·87	2·92 (8)	812	510	1·68 (3)	1·688	− 0·3
7	0·87	0·15 (8)	822	548 (9)	2·89 (8)	2·940	− 1·4
8	0·87	0·15 (8)	833	358 (0)	4·47 (8)	4·504	− 0·6
9	0·87	0·15 (8)	843	231 (8)	6·68 (7)	6·603	+ 1·2
10	0·87	0·15 (8)	853	170 (0)	9·55 (0)	9·817	− 2·5

2. Die Messungen des Verdampfungskoeffizienten.

Bei den Messungen des Verdampfungskoeffizienten wurde prinzipiell genau so verfahren, wie bei den Dampfdruckmessungen. An der Stelle des Verdampfungsgefäßes wurde ein kleines Kriställchen aufgehängt, das in einer Platindrahtzange eingeklemmt war.

Die Kriställchen waren aus einer sehr langsam erstarrten Schmelze durch vorsichtiges Spalten gewonnen und wurden nur mit einer sorgfältigst gereinigten Pinzette angefaßt. Sie hatten die Form eines Parallelepipeds mit 1·5 bis 2·5 mm Kantenlänge. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich, daß die Basisfläche senkrecht auf der optischen Achse stand (das Salz kristallisiert tetragonal). Die Flächen waren allerdings nicht ganz eben. Zu jeder Messung wurde ein frisch gespaltenes Kriställchen genommen, Versuch 7 ausgenommen, der mit einem Kriställchen, aus welchem zuerst etwa 6 mg Substanz verdampft wurden, ausgeführt wurde. Die Oberfläche wurde mit einem Mikroskop ausgemessen. Wegen der Unebenheit der Oberflächen konnte ihre Größe nur auf etwa 7 bis 8% genau bestimmt werden.

Aus der Verdampfungsgeschwindigkeit der Kriställchen wurden nach Gleichung (2) die scheinbaren Dampfdrucke berechnet (p_1), die durch die aus Gleichung (4) berechneten Werte (p_2) dividiert, den Verdampfungskoeffizienten α liefern.

In der Tabelle 2 sind die gemessenen Werte verzeichnet. Im Mittel ergibt sich etwa $\alpha = 0{\cdot}8$.

Tabelle 2.

Nr.	Verd. Gewicht $\cdot 10^3$	Oberfläche in cm²	$T°$ K	Verd. Zeit in Sek.	$p_1 \cdot 10^4$	$p_2 \cdot 10^4$	α
1	0·87	0·35	768 (0)	708	0·964	1·253	0·7 (7)
2	0·87	0·31	768	777	0·995	1·253	0·7 (9)
3	0·87	0·40	742	3196	0·185	0·236	0·7 (8)
4	0·87	0·29	746	3438	0·238	0·308	0·7 (7)
5	0·85	0·45	748	2010	0·258	0·338	0·7 (6)
6	0·85	0·38	748	2395	0·259	0·338	0·7 (6)
7	0·85	0·38	746	2425	0·252	0·308	0·8 (3)

Bei den Versuchen 5 und 6 wurden vor der Messung die Kriställchen etwa 20 Stunden bei gewöhnlichem Druck dicht unterhalb des Schmelzpunktes getempert; dies geschah, um die bei der Spaltung entstandenen Unebenheiten der Flächen wieder auszuheilen und auf diese Weise die Zahl der anfänglich vorhandenen Wachstumsstellen zu verringern.

Aus denselben Überlegungen heraus wurden auch Versuche mit aus wässerigen Lösungen gezüchteten Kristallen unternommen. Diese zerbröckelten jedoch regelmäßig beim Verdampfen, wahrscheinlich infolge von Wassereinschlüssen.

Nun ist auf Grund der in der Einleitung skizzierten Vorstellung über den Mechanismus des Abbaues heteropolarer Kristalle zu erwarten, daß beim Verdampfen auch eines ursprünglich von intakten Netzebenen begrenzten Kristalls eine zunehmende Aufrauhung der Oberflächen eintreten wird. Einerseits findet nämlich der Angriff in erster

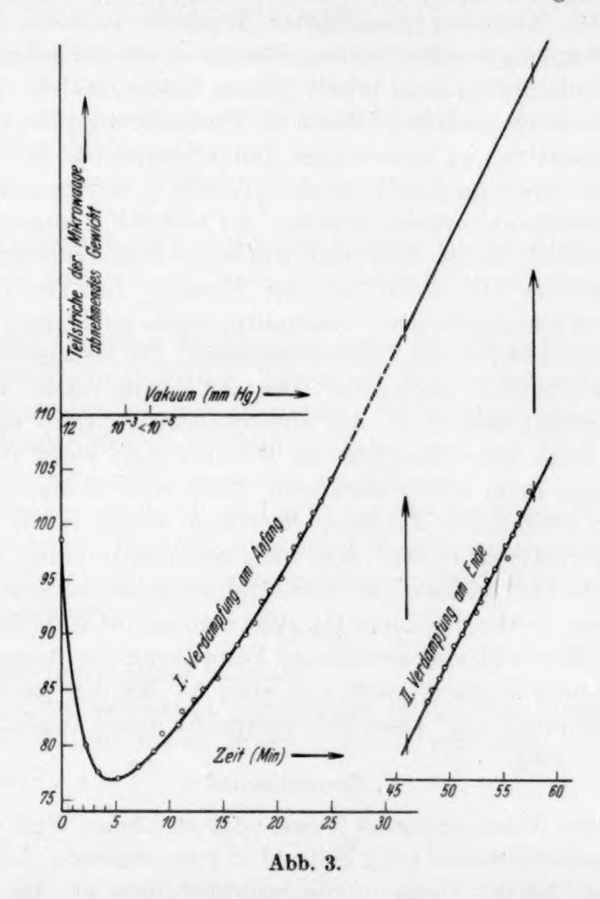


Abb. 3.

Linie an den Ecken und Kanten statt. Hierbei entstehen aber keine neuen definierten Kristallflächen, sondern unregelmäßige Abrundungen. An diesen Stellen kann nun die Verdampfung leichter erfolgen als aus den ursprünglichen Netzebenen. Außerdem werden infolge der starken Untersättigung auch häufige Hohlkeimbildungen in den Flächen stattfinden, wodurch auch diese aufgerauht werden. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird also bei einem verhältnis-

mäßig kleinen Wert anfangen und sich allmählich vergrößern, bis sie einen gewissen Grenzwert erreicht hat.

Tatsächlich konnte man nach den Verdampfungsversuchen deutlich erkennen, daß die vorher glänzenden Flächen matt geworden waren. Es ist infolgedessen nicht verwunderlich, daß die an den getemperten Kristallen ausgeführten Versuche denselben Wert für den Verdampfungskoeffizienten ergaben, da es sich bei jedem Versuch um die Verdampfung einer relativ großen Menge handelt. Es wurde deshalb versucht, nach Möglichkeit die Verdampfungsgeschwindigkeit noch während der zu erwartenden Induktionsperiode zu verfolgen.

Hierzu wurde bei dem Versuch 5 (Tabelle 2) die Apparatur zuerst unter Wasserstrahlvakuum gehalten, bis sich die Temperatur konstant eingestellt hatte. Erst dann wurde die Hochvakuumpumpe in Betrieb gesetzt und sofort mit der Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit angefangen. Gleichzeitig wurde fortlaufend mit dem MacLeod-Manometer das Vakuum gemessen. Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Der am Anfang rasche Abfall der Kurve I erklärt sich durch den abnehmenden Auftrieb beim Evakuieren. Nach dem Erreichen des Hochvakuums steigt die Kurve erst langsam, dann immer stärker an. Nach etwa 30 Minuten wurde der Reiter aufgesetzt. Nachdem die Waage wieder in die Anfangsstellung zurückgekehrt war, d. h. nach der Verdampfung von etwa 1 mg, wurde der Endwert der Verdampfungsgeschwindigkeit in derselben Weise bestimmt (Kurve II). Wie man aus der Abbildung sieht, bildet die Kurve II eine geradlinige Fortsetzung der Anfangskurve. Der stationäre Zustand stellt sich etwa 15 Minuten nach Beginn der Verdampfung ein. Diese Zeit entspricht einem Gewichtsverlust von etwa 0·5 mg.

V. Theoretisches.

Aus den Versuchen geht hervor, daß der hohe Wert des Verdampfungskoeffizienten zum Teil auf die zunehmende Aufrauhung der Flächen bei der Verdampfung zurückzuführen ist. Da der Auswertung die makroskopisch gemessene Fläche zugrunde gelegt wurde, ist der gefundene Wert nur als ein oberer Grenzwert zu betrachten. Immerhin dürfte diese Aufrauhung kaum ausreichen, um die experimentell gefundene Zahl 0·8 zu erklären.

Wir wollen daher durch modellmäßige Betrachtungen am Kristallgitter des $KReO_4$ untersuchen, inwieweit eine Mitwirkung der Oberflächenwanderung zu erwarten ist.

Nach E. BROCH[1]) besteht das Gitter des $KReO_4$ aus vier ineinander gestellten körperzentrierten tetragonalen Elementargittern. In der Elementarzelle sitzen die K-Atome in:

$$(0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8}),\ (0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{7}{8}),\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{5}{8}),\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{8})$$

und die Rheniumatome in:

$$(0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{5}{8}),\ (0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{8}),\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{8}),\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{7}{8}).$$

Wenn ein K-Atom als Nullpunkt gewählt wird, ergibt sich:

K-Atome in: $(0\,0\,0),\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}),\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}),\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{4})$

und Re-Atome in: $(0\,0\,\tfrac{1}{2}),\ (0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}),\ (\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0),\ (\tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4})$.

Die Gitterkonstanten sind:

$$\alpha = 5{\cdot}615\ \text{Å},\qquad \beta = 12{\cdot}50\ \text{Å}.\qquad \frac{\beta}{\alpha} = 2{\cdot}226.$$

Die Sauerstoffatome sind wahrscheinlich um die Rheniumatome tetraedrisch gruppiert und bilden mit diesen zusammen die negativen Ionen.

Bei den folgenden Rechnungen sollen nur die elektrostatischen Kräfte berücksichtigt werden. Ferner soll von der Ionendeformation abgesehen werden, was vor allem beim Perrhenation sicher bedenklich ist. Unsere Modellbetrachtungen haben aber nur den Zweck, die Verhältnisse größenordnungsmäßig zu erfassen.

Wir denken uns durch ein Ion im Inneren des Kristallblocks eine 001-Ebene gelegt. Das Gesamtpotential dieses Ions entspricht der doppelten Verdampfungswärme und errechnet sich nach MADELUNG[2]) gemäß folgendem Schema zu:

$$\frac{E}{\alpha}\cdot 2{\cdot}304,$$

wenn E die Ionenladung bedeutet.

Wegen der Bedeutung der anderen Buchstaben in der Tabelle sei auf die MADELUNGsche Arbeit (loc. cit.) verwiesen.

Formel I: $$V = \frac{8E}{a}\cdot \ln 2.$$

Formel II: $$V = \frac{8E}{a}\cdot \sum_{\substack{l=1\\ \text{ungerade}}}^{\infty} k_0\left(\frac{2\pi l r}{a}\right)\cdot \cos\left(\frac{2\pi l x}{a}\right).$$

$k_0(z) =$ HANKELsche Zylinderfunktion.

Formel III: $$V = \frac{16E}{a\cdot b}\cdot \underbrace{\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty}}_{\text{ungerade}} \frac{e^{-2\pi z K_{lm}}}{K_{lm}}\cdot \cos\left(\frac{2\pi l x}{a}\right)\cdot \cos\left(\frac{2\pi l y}{b}\right).$$

$$K_{lm} = \sqrt{\frac{l^2}{a^2}+\frac{m^2}{b^2}}.$$

[1]) E. BROCH, Z. physik. Chem. (B) **6** (1926) 22. [2]) MADELUNG, Physik. Z. **19** (1918) 524.

	Formel	a	b	$z(r)$	x	y	Einzelpot. V
Reihe durch den Punkt	I	$\alpha\sqrt{2}$	—	—	—	—	$+\frac{4E}{\alpha\sqrt{2}}$ (0·6931)
Erste Nachbarreihe rechts	II	$\alpha\sqrt{2}$	—	$\frac{\alpha\sqrt{2}}{2}$	0	—	$+\frac{4E}{\alpha\sqrt{2}}$ (0·0592)
Zweite Nachbarreihe rechts	II	$\alpha\sqrt{2}$	—	$\alpha\sqrt{2}$	$\frac{\alpha\sqrt{2}}{2}$	—	$-\frac{4E}{\alpha\sqrt{2}}$ (0·0018)
Erste und zweite Nachbarreihe links	II	$\alpha\sqrt{2}$	—	—	—	—	$+\frac{4E}{\alpha\sqrt{2}}$ (0·0574)
Erste Ebene oben	III	$\alpha\sqrt{2}$	$\alpha\sqrt{2}$	$\frac{1}{4}\beta$	$\frac{\alpha\sqrt{2}}{4}$	$\frac{\alpha\sqrt{2}}{4}$	0
Zweite Ebene oben	III	$\alpha\sqrt{2}$	$\alpha\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}\beta$	0	0	$+\frac{8E}{\alpha}$ (0·0009)
Erste und zweite Ebene unten	III	—	—	—	—	—	$+\frac{8E}{\alpha}$ (0·0009)

Gitterenergie für ein Ion $\frac{E}{\alpha}\cdot 2{\cdot}204$

Daraus errechnet sich die Verdampfungswärme bei absolutem Nullpunkt für ein *Gr*-Ion zu:

$$\lambda_0 = \frac{1}{2}\cdot\frac{E^2}{\alpha}\cdot 2{\cdot}304\cdot N_L = 28{\cdot}29\cdot 10^{11}\ \text{Erg}.$$

Zur Berechnung der Dissoziationswärme setzen wir in Ermangelung anderer Daten den Atomabstand im Gaszustand gleich der kürzesten Entfernung der Ionen im Kristallgitter. Diese ist:

$$\sqrt{\frac{\alpha^2}{2}+\frac{\beta^2}{4}}.$$

Die Dissoziationswärme beträgt dann:

$$\lambda_{\text{Diss.}} = \frac{E^2}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{2}+\frac{\beta^2}{4}}} = 28{\cdot}65\cdot 10^{11}\ \text{Erg}$$

und die molare Verdampfungswärme:

$$L_0 = 2\lambda_0 - 28{\cdot}65 = 27{\cdot}93\cdot 10^{11}\ \text{Erg} = 66\cdot 10^3\ \text{cal}.$$

Der aus der experimentellen Dampfdruckkurve für etwa 500° bis 550° C berechnete Wert beträgt 73·3 kcal.

Um über die Möglichkeit einer Oberflächenwanderung etwas aussagen zu können, betrachten wir nun ein auf der Ebene 001 adsorbiertes Molekül (Abb. 4). Dieses Molekül soll um das Ion 1 umklappen, so daß das Ion 2 einen Halbkreis beschreibt und an die Stelle 2′ gelangt.

(Man kann sich am Modell leicht überzeugen, daß dies der günstigste Weg ist.) Der Punkt auf dem Halbkreis, in welchem das Ion 2 die kleinste Anziehung erfährt, werde als die Sattellage bezeichnet und die Abtrennungsarbeit vom Kristallblock in diesem Punkt als die Sattelenergie (ε_s). Wenn man die Energie in der Ruhelage mit ε_r bezeichnet, so ist $\varepsilon_s - \varepsilon_r$ gleich der Aktivierungsenergie für den Sprung, und die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel ist in erster Näherung:

$$\approx \text{const.}\ e^{-(\varepsilon_s - \varepsilon_r)/kT}.$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Verdampfung aus der Ruhelage ist $\approx \text{const.}\ e^{-(\varepsilon_0 - \varepsilon_r)/kT}$, wenn ε_0 die Energie im Gasraum bedeutet. Für die mittlere Zahl der Sprünge bis zur Verdampfung ergibt sich dann:

$$z = \frac{e^{-(\varepsilon_s - \varepsilon_r)/kT}}{e^{-(\varepsilon_0 - \varepsilon_r)/kT}}.$$

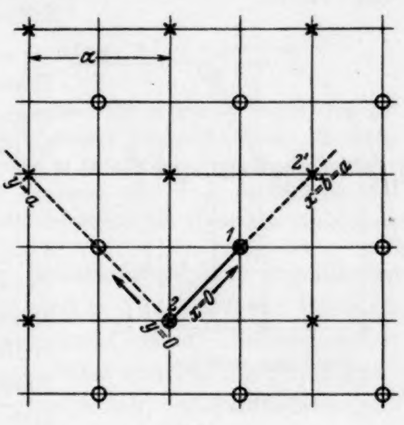


Abb. 4.

Die Sattellage bekommt man durch Differentiation der Formel III (siehe S. 77). Wegen der starken Konvergenz können wir uns auf das erste Glied beschränken. Für $y = 0$ ergibt sich für das erste Glied der zweiten Ebene (die erste Ebene trägt zur Anziehung nicht bei, vgl. Tabelle auf S. 78):

$$V = \text{const}\frac{e^{-2\pi \cdot K \cdot z}}{K} \cdot \cos\frac{2\pi}{\alpha\sqrt{2}}.$$

Zur Erleichterung wollen wir z als Funktion von x ausdrücken. Aus Abb. 5 ergibt sich:

$$z = \sqrt{x \cdot \alpha \cdot \sqrt{2} - x^2} + \frac{\beta}{2} = A_{(x)}.$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{1}{K} \cdot e^{-2\pi A_{(x)}}$$

$$\left[\frac{2\pi}{\alpha\sqrt{2}} \cdot \sin\frac{2\pi}{\alpha\sqrt{2}} + \frac{\pi \cdot K\left(\sqrt{x \cdot \alpha\sqrt{2} - x^2} + \beta/2\right)\left(\alpha\sqrt{2} - 2x\right)}{\sqrt{x\alpha\sqrt{2} - x^2}} \cdot \cos\frac{2\pi x}{\alpha\sqrt{2}}\right]$$

und $\frac{dV}{dx} = 0$, wenn $x = \frac{\alpha\sqrt{2}}{2}$; z wird dann $\frac{\beta}{2} + \frac{\alpha\sqrt{2}}{2}$.

An dieser Stelle ist also die Sattellage; das Ion befindet sich hier senkrecht über dem ruhenden Partner.

Wegen $a = b = \alpha\sqrt{2}$ berechnet sich das Potential des Ions in der Sattellage nach Formel III zu:

$$V_s = -\frac{8E}{\alpha} \cdot (1{,}076 \cdot 10^{-5})$$

und für ein Molekül in der Ruhelage $V_r = 2 \cdot 8E/a \cdot 9 \cdot 10^{-4}$. Die Aktivierungsenergie für den Sprung ist dann:

$$E \cdot (V_s - V_r) = \frac{8E^2}{a} \cdot 9{\cdot}1 \cdot 10^{-4}.$$

Damit erhalten wir für die Zahl der Sprünge bis zur Verdampfung bei 773° K:

$$z \approx e^{-0{\cdot}034} = 1{\cdot}3.$$

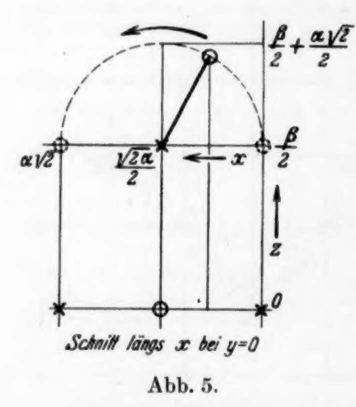


Abb. 5.

Auf der Ebene 001 ist also keine Wanderung zu erwarten. Dies liegt in erster Linie an der zu schwachen Bindung in der Ruhelage.

Wesentlich günstiger ist die Ebene 110. Auf dieser Ebene ist $a = \alpha\sqrt{2}$ und $b = \beta$. Für die erste Ebene ist wieder das Potential $V = 0$. In bezug auf die zweite Ebene hat ein adsorbiertes Ion die Koordinaten $x = 0$, $y = 0$ und $z = a\sqrt{2}/2$. Die Energie eines Moleküls in der Ruhelage errechnet sich zu $2 \cdot 8E^2/a \cdot 0{\cdot}01734$. In derselben Weise wie bei der Ebene 001 ergibt sich hier für die Sattellage $x = 0, y = 0$ und $z = a\sqrt{2}$, und die Sattelenergie errechnet sich zu $-8E^2/a\, 4{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$. Die Zahl der Sprünge bis zur Verdampfung wird dann bei 773° K:

$$z \approx e^{5{\cdot}15} = 172{\cdot}5.$$

Für die Ebene 111 ergibt sich derselbe Wert für die Bindungsenergie in der Ruhelage. Da die Aktivierungsenergie stets ungefähr gleich der halben Verdampfungswärme des Moleküls ist, wird auch die Zahl der Platzwechsel bis zur Wiederverdampfung in derselben Größenordnung liegen.

Auf diesen Flächen sollte also eine relativ rege Oberflächenwanderung stattfinden, die im Verein mit dem oben erörterten Aufrauhungseffekt durchaus genügt, um den hohen Wert des experimentell gefundenen Verdampfungskoeffizienten verständlich zu machen.

Herrn Prof. Dr. M. Volmer danken wir für die Anregung zu den Untersuchungen.

Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin.

Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Äther.

Von
Roman Skrabal.
(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 6. 9. 39.)

Es wird gezeigt, daß sich der Einfluß verschiedener Alkyle auf die Hydrolysegeschwindigkeit (H.G.) der Äther durch zwei Faktoren beschreiben läßt. Mit Hilfe solcher Faktoren konnte die H.G. eines Äthers in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung vorausberechnet werden. Das Ergebnis wird vom Standpunkt der allgemeinen Ansichten über den Reaktionsmechanismus der Hydrolyse diskutiert.

Zusammenhänge zwischen der Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen und ihrer Konstitution sind in qualitativer Hinsicht Erfahrungsgut der präparativen organischen Chemie. Die zahlreichen Arbeiten, welche in dem Bestreben ausgeführt wurden, die quantitativen Zusammenhänge zu finden, zeigten jedoch, daß die Beziehungen weit komplizierter sind, als man anzunehmen geneigt war.

Im Fall der Esterverseifung, die seit Beginn der reaktionskinetischen Forschung unter den einschlägigen Arbeiten mit an erster Stelle stand, konnten in neuerer Zeit einige englische Autoren, in erster Linie HINSHELWOOD, INGOLD und Mitarbeiter, gewisse Erfolge verzeichnen, indem sie den Einfluß von Substituenten auf die Parameter der ARRHENIUSschen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysekonstanten (H.K.) $k = PZ \cdot e^{-E/RT}$ untersuchten. Besonders einfache Verhältnisse wurden bei der alkalischen Hydrolyse *m*- oder *p*-substituierter aromatischer Ester gefunden. Es zeigte sich, daß für ein und denselben „Grund"-Ester das nichtlogarithmische Glied *PZ* vom Substituenten unabhängig ist, somit die Änderung der H.K. nur von einer Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie herrührt[1]).

Diese Änderung wurde mit einem polaren induktiven Effekt auf das Reaktionszentrum in Zusammenhang gebracht gemäß der von INGOLD[2]) und ROBINSON[3]) entwickelten Elektronentheorie orga-

---

[1]) W. B. S. NEWLING und C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London **1936**, 1357. C. K. INGOLD und W. S. NATHAN, J. chem. Soc. London **1936**, 222. [2]) C. K. INGOLD, Chem. Rev. **15** (1934) 225. [3]) R. ROBINSON, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, Ahrens-Sammlung, Neue Folge, H. 14.

nisch-chemischer Reaktionen. Ein „Elektronenspender" als Substituent induziert im Reaktionszentrum eine zusätzliche negative Ladung, die als elektrostatischer klassischer Term[1]) die hauptsächlich nicht klassischen Abstoßungskräfte zwischen Reaktionszentrum und dem negativen katalysierenden Hydroxylion vergrößert und somit die Aktivierungsenergie — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — erhöht.

Auf Grund näherer Annahmen über den Reaktionsmechanismus und den aktivierten Zwischenzustand konnten C. N. HINSHELWOOD, K. J. LAIDLER und E. W. TIMM[1]) darlegen, wieso sich im Falle der Reaktion mit einem geladenen Partner (OH-Ion) der Einfluß des induktiven Effektes hauptsächlich auf die „Abstoßungsenergie" auswirken muß.

D. P. EVANS, J. J. GORDON und H. B. WATSON[2]) haben im Falle der alkalischen Hydrolyse von Fettsäureestern zeigen können, daß auch hier der induktive Einfluß von Alkylgruppen (als „Elektronenspender") im Sinne einer Erhöhung der Aktivierungsenergie qualitativ den Erwartungen entspricht.

C. N. HINSHELWOOD und E. TOMMILA[3]) haben erstmalig eine quantitative Beziehung für den Einfluß von Substituenten auf die H. G. von aromatischen Estern nachweisen können. Sie fanden, daß der Einfluß eines Substituenten in verschiedenen Estern geregelt wird durch die Beziehung $\Delta E_1 = \alpha \Delta E_2$, wobei der „Transmissionskoeffizient" α für jeden Ester charakteristisch und vom Substituenten unabhängig ist.

An wesentlich einfacher gebauten Substanzen, den Geminoläthern, die nur auf einer Reaktionsbahn verseifen — und zwar auf der Bahn der sauren Hydrolyse — konnten A. SKRABAL und Mitarbeiter[4]) vor mehr als 10 Jahren gewisse quantitative Beziehungen zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit aufzeigen. Diese sind allerdings rein empirisch und nur für eine bestimmte Reaktionstemperatur abgeleitet worden, da eine quantitative Deutung im Zusammenhang mit den anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Moleküls auf Grund der ARRHENIUSschen Gleichung, wie sie vor

---

[1]) C. N. HINSHELWOOD, K. J. LAIDLER und E. W. TIMM, J. chem. Soc. London **1938**, 848. [2]) D. P. EVANS, J. J. GORDON und H. B. WATSON, J. chem. Soc. London **1938**, 1439. [3]) C. N. HINSHELWOOD und E. TOMMILA, J. chem. Soc. London **1938**, 1801. [4]) A. SKRABAL und M. ZLATEWA, Z. physik. Chem. **119** (1926) 305. A. SKRABAL und I. SAWIUK, Z. physik. Chem. **122** (1926) 362.

allem von den genannten englischen Autoren durchgeführt wurde, nur dann hypothesenfrei ist, wenn die Urreaktionen, aus welchen sich die untersuchte Bruttoreaktion aufbaut, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ hinsichtlich der Werte aller Geschwindigkeitskoeffizienten bekannt sind. Das ist aber bei der Hydrolyse ebensowenig der Fall wie bei der Mehrzahl aller anderen Reaktionen in Lösung.

Größenordnungsmäßig ließen sich die sauren H.K. der Geminoläther (Acetale, Ketale) durch eine Formel beschreiben[1]):

$$k = 2\,k_0 \cdot p \cdot q \qquad (1)$$

worin k_0 den für die Acetalhydrolyse charakteristischen Geschwindigkeitskoeffizienten, p den Einfluß der Carbonylverbindung und q den Einfluß des Alkohols darstellt. Mit Rücksicht auf den immerhin noch komplizierten Bau der Acetale war schon die größenordnungsmäßige Übereinstimmung von (1) mit dem Experiment ein gewisser Erfolg.

Ein noch einfacheres Versuchsobjekt versprachen die einwertigen Äther zu sein. Bei diesen lassen sich versuchsweise die beiden folgenden einfachsten Annahmen machen:

Entweder: die H.K. eines Äthers setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, die für die beiden Komponenten des Äthers charakteristisch sind

$$k = p \cdot q, \qquad (2)$$

oder: jeder Äther hat zwei Bindungen, an denen die Hydrolyse angreifen kann

$$R_1 \wr O \wr R_2.$$

Beide Reaktionen führen zu demselben Endergebnis (Quasinebenreaktionen)[2]), so daß die Beziehung besteht:

$$k = k_1 + k_2. \qquad (3)$$

Im ersten Falle müßte die H.K. eines Mischäthers gleich sein dem geometrischen Mittel aus den H.K. der beiden Reinäther, im zweiten Falle — vorausgesetzt, daß keine der beiden Partialgeschwindigkeiten einer Beeinflussung durch das andere Radikal unterliegt — muß das arithmetische Mittel gelten.

Die bisherigen Messungen an einfachen Äthern ergaben für die Konstanten der sauren Verseifung bei 25°[3]):

---

[1]) Vgl. Anmerkung 4 der S. 82. [2]) A. Skrabal und O. Ringer, Mh. Chem. 42 (1921) 9. [3]) A. Skrabal und A. Zahorka, Mh. Chem. 63 (1933) 1. A. Skrabal und R. Skrabal, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 449. A. Zahorka und K. Weimann, Mh. Chem. 71 (1938) 229.

Diäthyl	Diisopropyl	Äthylisopropyl	Geom. Mittel	Arith. Mittel
$1{\cdot}46 \cdot 10^{-11}$	$65{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$	$15{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$	$9{\cdot}81 \cdot 16^{-11}$	$33{\cdot}7 \cdot 10^{-11}$

Diäthyl	Divinyl	Äthylvinyl	Geom. Mittel	Arith. Mittel
$1{\cdot}46 \cdot 10^{-11}$	0·50	173	$5{\cdot}03 \cdot 10^{-5}$	0·25

Dieser Tatbestand führte zu dem Schluß, daß die beiden Formeln (2) und (3) keine Näherung, sondern Grenzfälle darstellen. Die Weiterentwicklung führte zwangsläufig zu folgender allgemeiner Formel für die H.K. k_{12} des Äthers R_1-O-R_2[1]):

$$k_{12} = k_1 \lambda_2 + k_2 \lambda_1. \tag{4}$$

D. h., die H.K. der beiden Spaltungsstellen sind nicht nur von der zugehörigen Gruppe abhängig, sondern werden außerdem durch die zweite, an den Äthersauerstoff gebundene Gruppe beeinflußt.

Unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß der Einfluß jeder Alkylgruppe durch die Koeffizienten k_n und die Faktoren λ_n hinreichend beschrieben wird, hat A. Skrabal[2]) gezeigt, daß man bei Kenntnis der H.K. zweier Reinäther und des zugehörigen Mischäthers für diesen die Partialgeschwindigkeiten der Quasinebenreaktionen berechnen kann.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Überprüfung der Beziehung (4), d. h. der Frage, ob sich der Einfluß einer Gruppe auf die H.G. eines Äthers durch zwei Konstanten beschreiben läßt.

Eine Auswertung der Konstanten k_n und λ_n ist nun nicht möglich, jedoch lassen sich aus den drei H.K. zweier Reinäther und ihres Mischäthers die Quotienten k_1/k_2 und λ_1/λ_2 berechnen.

Im folgenden sollen die H.K. der Äther mit k_{11}, k_{12}, k_{22} usw., die Konstanten der einzelnen Partialgeschwindigkeiten jedoch mit $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ usw. bezeichnet werden.

Gemäß Gleichung (4) gilt dann für die H.K. der drei Äther R_1OR_1, R_1OR_2, R_2OR_2:

$$k_{11} = 2\,\varkappa_1 \lambda_1, \quad k_{12} = \varkappa_1 \lambda_2 + \varkappa_2 \lambda_1, \quad k_{22} = 2\,\varkappa_2 \lambda_2. \tag{6}$$

Da diese Gleichungen in bezug auf $\varkappa$ und λ symmetrisch sind, geben sie für die Quotienten $\varkappa_1/\varkappa_2$ und λ_1/λ_2 zwei Lösungen. Die eine davon errechnet sich bei Vermeidung schädlicher Differenzen zu:

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{k_{11}}{k_{12} + \sqrt{k_{12}^2 - k_{11} \cdot k_{22}}}; \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{k_{12} + \sqrt{k_{12}^2 - k_{11} \cdot k_{22}}}{k_{22}}. \tag{7}$$

[1]) A. Skrabal, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 449. A. Skrabal und O. Ringer, Mh. Chem. 42 (1921) 9. [2]) A. Skrabal, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 449.

Diese Lösung gilt dann, wenn $\varkappa_1 \lambda_2 > \varkappa_2 \lambda_1$, was auf Grund anderer Erfahrungen, z. B. der Spaltungsregeln[1]) entschieden werden muß. Ist $\varkappa_1 \lambda_2 > \varkappa_2 \lambda_1$, so sind die beiden Ausdrücke in (7) zu vertauschen.

Die Überprüfung dieser beiden so errechneten Quotienten $\varkappa_1/\varkappa_2$ und λ_1/λ_2 gestaltet sich besonders einfach, wenn man den Einfluß der beiden Gruppen R_1 und R_2 außerdem noch in einseitig spaltenden Äthern untersucht.

Auf Grund der Spaltungsregeln durfte man erwarten, daß vielleicht bei den Vinyl- und auch bei den Allyläthern solche Verhältnisse anzutreffen sind. Für die beiden Vinyläther (Index v für Vinyl):

$$\left.\begin{aligned} k_{1v} &= \varkappa_1 \lambda_v + \varkappa_v \lambda_1 \\ k_{2v} &= \varkappa_2 \lambda_v + \varkappa_v \lambda_2, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wären dann die Glieder mit $\varkappa_v$ zu vernachlässigen und es sollte sein:

$$\frac{k_{1v}}{k_{2v}} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}. \tag{9}$$

Die Messungen von A. Skrabal und A. Zahorka[2]) ergaben für eine Temperatur von 95° (Index 2 für Äthyl, Index 3 für Isopropyl):

$$k_{22} = 2{\cdot}63 \cdot 10^{-6}, \quad k_{23} = 25{\cdot}13 \cdot 10^{6}, \quad k_{33} = 85{\cdot}6 \cdot 10^{-6}.$$

Daraus berechnet sich nach (7) unter der versuchsweisen Annahme, daß der Mischäther auf der Isopropylseite rascher spaltet:

$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_3} = \frac{1}{17{\cdot}2}; \quad \frac{\lambda_2}{\lambda_3} = \frac{1}{1{\cdot}89}. \tag{10}$$

Die H.G. des Äthylvinyläthers wurde bisher nur bei 25° gemessen[3]). Für Isopropylvinyläther lagen bisher keine Messungen vor. Ich habe für die beiden Äther die H.K. der sauren Verseifung in einem Acetatpuffer unter vergleichbaren Bedingungen bei 15°, 25° und 35° bestimmt. Wegen der geringen Meßgenauigkeit ist zwar eine Extrapolation auf 95° nicht möglich, doch geht aus den Messungen eindeutig hervor, daß das Verhältnis k_{2v}/k_{3v} bei 95° rund $^1/_2$ ist im Gegensatz zu dem erwarteten Wert $1/17{\cdot}2$.

Falls jedoch der Isopropyläthyläther nicht auf der Isopropyl-, sondern auf der Äthylseite rascher spaltet, sind in (10) die beiden Werte zu vertauschen, also $\varkappa_2/\varkappa_3 = 1/1{\cdot}89$ und die Übereinstimmung

---

[1]) O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1855. Hier auch weitere Literatur. [2]) A. Skrabal und A. Zahorka, Mh. Chem. **63** (1933) 1. [3]) A. Skrabal und R. Skrabal, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 449. A. Zahorka und K. Weimann, Mh. Chem. **71** (1938) 229.

wäre ausgezeichnet. Wie wir jedoch später sehen werden, ist die in (10) getroffene Zuordnung richtig, der Gegensatz bleibt also bestehen.

Außerdem habe ich noch die Kombination Äthyl—Allyl untersucht. Beim Äthylallyläther kann man auf Grund der Spaltungsregeln entscheiden, daß die Allylseite mit größerer Geschwindigkeit hydrolysiert, also mit Sicherheit die Lösung (7) anzuwenden ist. Dann ergibt sich aus den Messungen, auf die ich unten zurückkomme, (Index a für Allyl): $\varkappa_2/\varkappa_a = 1/17{\cdot}6$. Hingegen lieferte die Messung von Allylvinyläther den runden Wert $k_{2v}/k_{av} = 3$.

Die allgemeine Beziehung (4) bzw. (6) darf also bei den Vinyläthern nicht angewendet werden. Da sie jedoch bei den übrigen Äthern bestätigt wurde, ist wohl zu schließen, daß die Hydrolyse der Vinyläther nach einem anderen Mechanismus vor sich geht und für ihre Geschwindigkeit andere Einflüsse maßgebend sind als bei den übrigen einfachen Äthern. Vielleicht ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion eine Anlagerung des Wassers an die Äthylenbindung[1]).

Wenn der lockernde Einfluß der Doppelbindung genügend groß ist, darf man auch bei den Allyläthern:

$$\left.\begin{aligned} k_{2a} &= \varkappa_2 \lambda_a + \varkappa_a \lambda_2 \\ k_{3a} &= \varkappa_3 \lambda_a + \varkappa_a \lambda_3 \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

einseitige Aufspaltung erwarten und unter Vernachlässigung der Glieder mit λ_a müßte sein:

$$\frac{k_{2a}}{k_{3a}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_3}. \qquad (13)$$

Die Messung der Allyläther stieß leider auf große Schwierigkeiten, da bei der hohen Reaktionstemperatur von 95° Polymerisierung als störende Nebenreaktion auftritt. Da diese jedoch nach meinen Beobachtungen hauptsächlich im Gasraum statthat, konnte durch eine besondere Anordnung der Reaktionsgefäße, durch die der Gasraum auf Zimmertemperatur gehalten wurde, eine Polymerisation wenigstens soweit vermieden werden, daß eine angenäherte Bestimmung der H.K. möglich war.

Es ergab sich das Verhältnis $k_{2a}/k_{3a} = 1/2{\cdot}54$, also immerhin schon eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit (10) und (13).

---

[1]) Vgl. R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5) 1 (1934) 971.

Die hier angewendeten Vereinfachungen in der Rechnung sind aber nur zulässig, wenn wirklich so gut wie einseitige Verseifung vorliegt. Aus den Messungen für die Kombination Allyl-Isopropyl:

$$k_{aa} = 32 \cdot 10^{-6},\quad k_{a3} = 61 \cdot 10^{-6},\quad k_{33} = 85{\cdot}6 \cdot 10^{-6},$$

ergibt sich jedoch nach den Beziehungen[1]):

$$\left.\begin{aligned} 2\varkappa_a \lambda_3 &= k_{a3} + \sqrt{k_{a3}^2 - k_{aa} \cdot k_{33}} \\ 2\varkappa_3 \lambda_a &= k_{a3} - \sqrt{k_{a3}^2 - k_{aa} \cdot k_{33}} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

für die Partialgeschwindigkeiten der beiden Quasinebenreaktionen:

$$\varkappa_a \lambda_3 = 46{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$$
$$\varkappa_3 \lambda_a = 14{\cdot}8 \cdot 10^{-6}.$$

Es ist also notwendig, auch bei den Allyläthern, zumindest bei den hier untersuchten Kombinationen, die Auswertung nach (7) vorzunehmen.

In der folgenden Tabelle sind die aus den Kombinationen Äthyl—Isopropyl und Äthyl—Allyl gewonnenen Quotienten denen aus den Kombinationen Isopropyl—Allyl gegenübergestellt.

$k_{22}\, k_{23}\, k_{33}$	$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_3} = \frac{1}{17{\cdot}2}$	Hieraus $\frac{\varkappa_a}{\varkappa_3} = 1{\cdot}02$	$\frac{\lambda_2}{\lambda_3} = \frac{1}{1{\cdot}89}$	Hieraus $\frac{\lambda_a}{\lambda_3} = 0{\cdot}366$
$k_{22}\, k_{2a}\, k_{aa}$	$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_a} = \frac{1}{17{\cdot}6}$		$\frac{\lambda_2}{\lambda_a} = \frac{1}{0{\cdot}693}$	
$k_{aa}\, k_{a3}\, k_{33}$	$\frac{\varkappa_a}{\varkappa_3} = 1{\cdot}08$		$\frac{\lambda_a}{\lambda_3} = 0{\cdot}347$	

Die Übereinstimmung ist nunmehr ausgezeichnet. Ebenso überzeugend ist nachstehende Rechnung.

Wenn man die allgemeine Beziehung (4) bzw. (6) folgender Abänderung unterzieht[1]):

$$k_{12} = k_0\,(\varkappa_1 \lambda_2 + \varkappa_2 \lambda_1) \tag{15}$$

und für die Äthylgruppe $\varkappa_2 = 1$ und $\lambda_2 = 1$ festsetzt, so ist k_0 von der Dimension eines Geschwindigkeitskoeffizienten und bedeutet die H.K. einer Ätherbindung im Diäthyläther:

$$k_0 = \frac{k_{22}}{2\varkappa_2 \lambda_2} = 1{\cdot}315 \cdot 10^{-6}\ (95^\circ).$$

Die $\varkappa$ und λ sind jetzt reine Zahlen und als solche ein Maß für den Einfluß irgendeiner Gruppe im Vergleich zur Äthylgruppe.

---

[1]) Vgl. A. Skrabal, Z. physik. Chem. **122** (1926) 364.

Dann läßt sich mit den aus den Werten k_{22}, k_{33}, k_{aa}, k_{23} und k_{2a} gewonnenen Zahlen:

$$\varkappa_3 = 17{\cdot}2, \quad \varkappa_a = 17{\cdot}6, \quad \lambda_3 = 1{\cdot}89, \quad \lambda_a = 0{\cdot}693,$$

die H.K. des Isopropylallyläthers voraus berechnen nach:

$$k_{3a} = k_0(\varkappa_3 \lambda_a + \varkappa_a \lambda_3) = 59{\cdot}4 \cdot 10^{-6}\ ^{1)}$$

in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert $61 \cdot 10^{-6}$. Wenn auch dieser Grad der Übereinstimmung mit Rücksicht auf die geringe Genauigkeit der vorliegenden Messungen als zufällig angesprochen werden kann, so ist doch die Anwendbarkeit der allgemeinen Beziehung (4) zumindest als Näherung sichergestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Die allgemeine Ansicht über den Mechanismus protolytischer Reaktionen geht dahin, daß die Reaktion über eine Zwischenverbindung vor sich geht, die aus einem Anlagerungskomplex zwischen dem katalysierenden Ion und dem Substrat besteht[2]). Bei den Äthern nimmt man wohl mit Recht an, daß das katalysierende Wasserstoffion an den Äthersauerstoff angelagert und so ein Oxoniumion gebildet wird[3]).

Wenn das Substrat mit A, der Zwischenstoff mit X^+, das Endprodukt mit B bezeichnet wird, so führt dieser Mechanismus bekanntlich zu folgendem Schema[4]):

$$A + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X^+ \overset{k_3}{\longrightarrow} B + H^+$$

Die Bruttogeschwindigkeit ist dann:

$$k = \frac{k_1}{k_2 + k_3} \cdot k_3. \tag{16}$$

Da die Bildung der Oxoniumzwischenverbindung nur auf einem Wege, der Zerfall hingegen — entsprechend den beiden Ätherbindungen — auf zwei Wegen erfolgen kann, in der Beziehung für die Bruttoreaktion (4), (6), (15) aber zwei Partialgeschwindigkeiten als Summanden aufscheinen, möchte ich aus den vorliegenden Messungen

[1]) Wenn man aber $\varkappa_3$ und λ_3 auf Grund der ebenfalls diskutierten Möglichkeit $\varkappa_3\lambda_2 \leqq \varkappa_2\lambda_3$ auswertet, ergibt sich $k_{3a} = 304 \cdot 10^{-6}$, womit die Richtigkeit der in (10) getroffenen Zuordnung erwiesen ist. [2]) Vgl. z. B.: W. Frankenburger, Katalytische Umsetzungen. Leipzig 1937. S. 163. [3]) Vgl. K. F. Bonhoeffer und O. Reitz, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 136. [4]) A. Skrabal, Z. Elektrochem. **33** (1927) 335. Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 687. M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931. S. 54.

den Schluß ziehen, daß der öfters diskutierte[1]) Grenzfall der Beziehung (16)

$$k_2 \ll k_3 \quad \text{und daher} \quad k = k_1$$

ein Zwischenstoff VAN 'T HOFFscher Art abzulehnen ist. Ob k_2 und k_3 kommensurabel sind oder ob der andere Grenzfall

$$k_2 \gg k_3 \quad \text{und daher} \quad k = \frac{k_1}{k_2} \cdot k_3 = G_1 \cdot k_3$$

ein ARRHENIUSscher Zwischenstoff erreicht wird, können erst genauere Messungen entscheiden.

Daß bei der katalysierten Hydrolyse von Organooxyden dieser Grenzfall erreicht wird, also ein Vorgleichgewicht zwischen Katalysator und Substrat eingestellt ist, scheint aus den Messungen in schwerem Wasser hervorzugehen[2]).

Wenn man mit Berücksichtigung von (17) die Beziehung (15) ausbaut:

$$k_{12} = \mu_1 \mu_2 \, k_0 \, (\varkappa_1 \lambda_2 + \varkappa_2 \lambda_1), \tag{18}$$

so erreicht man dadurch eine Zerlegung des Einflusses der Substituenten auf die beiden Urreaktionen. Die Faktoren μ entsprechen der Verschiebung des Vorgleichgewichtes, $\varkappa$ und λ der Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes.

Da der erste Schritt in der Anlagerung eines geladenen Reaktanten besteht, als zweite Stufe hingegen die Reaktion mit einem ungeladenen Wassermolekül statthat, kann man auf Grund der Überlegungen von HINSHELWOOD, LAIDLER und TIMM[3]) erwarten, daß sich — von sterischen Momenten abgesehen — der polare induktive Einfluß eines Substituenten auf den Äthersauerstoff in dem Faktor μ äußert, während $\varkappa$ und λ ein Maß für die energetische Änderung der Ätherbindung sind.

Über die Bindungsfestigkeit in der Nähe einer Doppelbindung geben die schon erwähnten Spaltungsregeln Auskunft. In neuerer Zeit wurden sie auch von zwei anderen Autoren quantenmechanisch be-

---

[1]) A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **33** (1927) 335. Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 687. M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931, S. 54. Vgl. auch W. FRANKENBURGER, loc. cit., S. 164ff. [2]) Vgl. K. F. BONHOEFFER und O. REITZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 136. Zusammenfassende Berichte: W. F. K. WYNNE-JONES, Chem. Rev. **17** (1935) 115. H. SUESS, Österr. Chem.-Ztg. **40** (1937) 239. Über die unkatalysierte Esterverseifung siehe A. KAILAN und F. EBENEDER, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 397. [3]) HINSHELWOOD, LAIDLER und TIMM, J. chem. Soc. London **1938**, 848.

gründet[1]). Am allgemeinsten sind jedoch die Aussagen von O. SCHMIDT, wonach sich der alternierende Einfluß auf die Bindungsfestigkeit mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortsetzt.

Quantenmechanisch wurden diese Regeln nur für Kohlenstoffketten abgeleitet, doch spricht das experimentelle Material dafür, daß auch in anderen z. B. sauerstoffhaltigen Ketten die Bindungsfestigkeiten alternieren[2]).

In Ermangelung einer mathematischen Beziehung zwischen $\varkappa$ und λ, können wir als erste Näherung annehmen, daß ein Substituent nur auf die näherliegende Ätherbindung einwirkt, während die andere unbeeinflußt bleibt ($\lambda_1 = \lambda_2$). Um zu zeigen, daß das aus den so errechneten Zahlen gewonnene Bild zumindest qualitativ richtig ist, habe ich auch die μ und $\varkappa$ für den Grenzfall ausgewertet, daß eine Lockerung der einen Ätherbindung eine gleich große Verfestigung der anderen bewirkt ($\varkappa_2 = 1/\lambda_2$).

Wenn man μ, $\varkappa$ und λ für einen beliebigen „Normaläther" gleich eins setzt, ist $2\,k_0$ die Bruttogeschwindigkeit dieses „Normaläthers". Aus Gleichung (18) und den analogen Beziehungen für die beiden Reinäther ergibt sich für die Näherung: $\lambda_2 = 1$

$$\mu_2 = \frac{k_{12} \pm \sqrt{k_{12}^2 - k_{11} \cdot k_{22}}}{k_{11}}; \quad \varkappa_2 = \frac{k_{22}}{\mu_2^2 \cdot k_{11}} \tag{19}$$

und für den Grenzfall: $\varkappa_2 = 1/\lambda_2$

$$\mu_2 = \sqrt{\frac{k_{22}}{k_{11}}}; \quad \varkappa_2 = \frac{k_{12}}{\mu_2 \cdot k_{11}} \pm \sqrt{\left(\frac{k_{12}}{\mu_2 \cdot k_{11}}\right)^2 - 1}. \tag{20}$$

Ob die +- oder —-Zeichen anzuwenden sind, kann wieder auf Grund der Spaltungsregeln entschieden werden.

Die folgende Tabelle bringt die mit (19) und (20) aus den Messungen bei 95° errechneten Werte für die Übergänge Äthyl → Isopropyl und Äthyl → Allyl:

	μ		$\varkappa$	
	(19)	(20)	(19)	(20)
Isopropyl	1·9	< 5·7	9·2	> 3
Allyl	0·7	< 3·5	26·0	> 5

[1]) E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 841. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 667; **44** (1938) 620. Über einen Nachweis des Alternierens aus den Schwingungsspektren siehe z. B.: K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282. [2]) Vgl. R. ODA und S. NOMAMOTO, J. Soc. chem. Ind. Japan **35** (Suppl.) (1932) 543.

Der große Wert von $\varkappa$ bei der Allylgruppe entspricht den Spaltungsregeln, während die bei der Isopropylgruppe immerhin deutliche Lockerung durch die Carbierung meines Wissens bis jetzt spektroskopisch noch nicht gefunden wurde[1]). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich diese Auflockerung auf den Bindungszustand in der Zwischenverbindung und nicht auf das ursprüngliche Molekül bezieht.

Die auf Grund der Beziehung (18) angestellten Überlegungen, möchte ich vorläufig nur als Arbeitshypothese gewertet wissen. Sobald ein umfangreicheres und genaueres Material vorliegt, das auch eine Eliminierung der sterischen Einflüsse gemäß der ARRHENIUSschen Gleichung gestatten soll, hoffe ich das bisherige Ergebnis bekräftigen zu können.

Experimenteller Teil.

a) Die Präparate.

Vinyläthyläther, ein Präparat von der I.G.[2]), wurde vor den Versuchen mit einer Kolonne über Natrium destilliert. Wie auch bei allen anderen Äthern wurde der Brechungsindex für die Natrium-D-Linie mit einem Pulfrich-Refraktometer bestimmt.

$$Kp._{760} = 35{\cdot}7^\circ \text{ (konst.)}. \qquad n_D^{20} = 1{\cdot}3767.$$

Vinylisopropyläther. Dieser Äther wurde früher von der I.G. auf katalytischem Wege aus Acetylen gewonnen[3]), physikalische Daten sind in der Literatur nicht zu finden. Ich habe diesen Äther auf dem Wege: β-Oxyäthyl- ⟶ β-Bromäthyl- ⟶ Vinylisopropyläther dargestellt.

Nach den Angaben von CRETCHER und PITTENGER[4]) wurden 26 g (1·13 At) Natrium in 370 g trockenem Isopropanol gelöst, in die 40grädige Lösung 98 g (1·23 Mol) Äthylenchlorhydrin langsam zutropfen gelassen, dann 2 Stunden am Wasserbad erwärmt das $NaCl$ abgesaugt, das Isopropanol mit einer guten Kolonne im Vakuum langsam abdestilliert. Die zweimalige Destillation des Rückstandes gab 42 g β-Oxyäthylisopropyläther ($Kp._{13} = 42^\circ$ bis 44°).

Nach der Methode von PALOMAA und KENETTI[5]) wurde zu 60 g (0·22 Mol) PBr_3 unter Eiskühlung und Schütteln ein Gemisch von 52 g (0·6 Mol) des β-Oxyäthers und 11 g Pyridin langsam zutropfen gelassen und nach mehreren Stunden filtriert. Das Filtrat wurde zweimal im Vakuum destilliert und gab 25 g β-Bromäthylisopropyläther ($Kp._{20} = 37^\circ$).

[1]) Über die Festigkeit tertiärer $C-H$-Bindungen vgl. W. G. BROWN, CH. J. MIGHTON und M. SENKUS, J. organic Chem. **3** (1938) 62. [2]) Für die freundliche Überlassung dieser beiden Präparate möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Direktor G. KRÄNZLEIN (Höchst) meinen Dank aussprechen. [3]) Chem. Zbl. **1936**, I. 3908. [4]) L. H. CRETCHER und W. H. PITTENGER, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 1503. [5]) M. H. PALOMAA und A. KENETTI, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 797.

In einem Kolben, der mit einer kurzen Kolonne und absteigendem Kühler verbunden war, wurden 52 g des β-Brom-äthers mit 52 g fein gepulvertem Kaliumhydroxyd im Ölbad auf 130° erwärmt. Dabei destilliert langsam der gebildete Vinylisopropyläther ab, gegen Ende der Reaktion, die mehrere Stunden dauert, erhitzt man bis auf 200°. Das Destillat wurde nochmals mit einer Kolonne destilliert und ging fast quantitativ zwischen 54·7° und 55·0° über (758 mm *Hg*) $n_D^{20} = 1{\cdot}3846$.

Vinylallyläther. Dieser Äther wurde vor kurzem erstmalig von Charles D. Hurd und M. A. Pollak[1]) hergestellt. Der Weg der Darstellung ist derselbe wie beim Vinylisopropyläther, nur wird der β-Oxyäther am besten aus Natriumglykolat und Allylbromid gewonnen.

$$Kp._{755} = 65{\cdot}7° \text{ (konst.)}. \quad n_D^{20} = 1{\cdot}4116.$$

Diallyläther, ein Präparat von der I.G., wurde fünfmal mit Wasser geschüttelt, mit Calciumchlorid und Natrium getrocknet, mit einer Kolonne im Vakuum destilliert.

$$Kp._{160} = 51{\cdot}5° \text{ bis } 52{\cdot}0°. \quad n_D^{20} = 1{\cdot}4163.$$

Die übrigen Allyläther wurden aus Allylbromid und alkoholischer Natronlauge hergestellt.

1 Mol Allylbromid wurde am Wasserbad unter Rückfluß und unter sehr gutem Rühren zutropfen gelassen zu einem Gemisch von 2 Molen des entsprechenden Alkohols und 2 Molen Natriumhydroxyd in 80 g Wasser. Nach dreistündigem kräftigen Rühren am Wasserbad wurde oftmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium und Natrium getrocknet und mit einer guten Kolonne mehrmals destilliert.

Beim Isopropylalkohol ließ sich ohne weitgehende Polymerisation keine vollständige Umsetzung des Allylbromids erzielen; da eine Trennung durch Destillation hier nicht möglich ist, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser geschüttelt und nochmals, jedoch mit methylalkoholischer Natronlauge erwärmt. Der jetzt gebildete Methylallyläther ließ sich vom Hauptprodukt leicht durch Destillation trennen.

Äthylallyläther: $Kp._{761} = 65{\cdot}8°$ bis $65{\cdot}9°$; $n_D^{20} = 1{\cdot}38775$.

Isopropylallyläther: $Kp._{758} = 83{\cdot}3°$ bis $83{\cdot}8°$; $n_D^{20} = 1{\cdot}39465$.

Durch Bestimmung des Bromgehaltes wurde festgestellt, daß bei beiden Äthern die Verunreinigung an Allylbromid nur wenige Zehntel Molprozente betrug.

b) Die kinetischen Messungen.

Die Verseifung der Vinyläther geht in saurer Lösung mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich, der gebildete Vinylalkohol wird in einer unmeßbar raschen Folgereaktion zu Acetaldehyd umgelagert.

Durch Bestimmung des Aldehyds nach der Sulfitmethode[2]) läßt sich daher die Verseifung bequem verfolgen. Ich habe auch diese Methode trotz ihrer geringen Genauigkeit angewendet, da die dilato-

---

[1]) Ch. D. Hurd und M. A. Pollak, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1906.

[2]) G. Lemme, Chem. Ztg. **27** (1903) 896. A. Skrabal und K. H. Mirtl, Z. phys. Chem. **111** (1924) 98.

metrische Messung bei der Schwerlöslichkeit der hier untersuchten Äther wegen der geringen Volumkontraktion auch keine besseren Ergebnisse liefert.

Wegen dieser geringen Löslichkeit mußte mit 0·02 bis 0·025 mol. Ätherlösungen gearbeitet werden; deshalb habe ich zur Analyse größere Mengen des Reaktionsgemisches angewendet und mit 2 mol. Natriumsulfitlösung statt mit 1 mol. versetzt, um die Aldehydbestimmung in möglichst konzentrierter Lösung vornehmen zu können.

Die Bereitung des Reaktionsgemisches war bei allen Versuchen gleich:

25 cm³ einer 0·1 norm. Natriumacetatlösung und 200 cm³ ausgekochtes Wasser der gewünschten Temperatur wurden in einem 250 cm³-Maßkolben mit ungefähr 1·2 cm³ des betreffenden Äthers bis zur Auflösung geschüttelt, und hierauf zur Marke aufgefüllt; in einen 300-cm³-Kolben wurden 25 cm³ 1·0 mol. Essigsäure gebracht. Wenn die Lösungen die Thermostatentemperatur erreicht hatten, wurden sie vermischt, der Maßkolben noch zweimal mit der Reaktionslösung ausgespült und sofort die erste Probe entnommen. 50 cm³ wurden in einen kleinen Kolben gebracht und nach der vollkommenen Verseifung hierin die Anfangskonzentration des Äthers bestimmt.

Zur Analyse wurden jeweils 50 cm³ Probe zu einem fertigen Gemisch von 10 cm³ 0·4545 mol. $NaOH$ und 15 cm³ 2 mol. Na_2SO_3-Lösung, die 0·05 g Rosolsäure im Liter enthielt, zufließen gelassen. Nach 10 Minuten wurde mit 0·1 norm. Salzsäure gegen eine Vergleichslösung titriert.

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Spalte die Zeitdifferenzen $t_2 - t_1$ zwischen den laufenden Probeentnahmen in Minuten, in der zweiten Spalte die gefundene Konzentration x des Acetaldehyds, in der dritten die Hydrolysekonstanten k' erster Ordnung, berechnet mit dekadischen Logarithmen, darunter steht der Mittelwert der Konstanten der sauren Verseifung.

Die Reaktionslösungen enthielten alle 0·0909 Mole Essigsäure und 0·00909 Mole Natriumacetat im Liter, daher ist $[H^+] = 1{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$.

Vinyläthyläther.

15°			25°			35°		
$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$	$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$	$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$
—	24	—	—	11	—	—	32	—
20	91	6·07	9	88	17·0	3	78	38·1
23	144	5·56	11·5	148	15·1	4·25	130	42·4
33	198	5·65	15·5	198	14·8	5·75	173	42·0
∞	299	—	∞	270	—	∞	231	—
$K_s = 71{\cdot}7$			$K_s = 195$			$K_s = 508$		

Vinylisopropyläther.

15°			25°			35°		
$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$	$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$	$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$
—	6	—	—	23	—	—	48	—
8·5	70	16·7	4	82	38·8	2	107	92·7
11·5	121	13·9	5	136	43·2	3	158	89·1
14	169	16·8	7	178	43·0	2·5	183	93·5
∞	236	—	∞	220	—	∞	218	—
$K_s = 197$			$K_s = 520$			$K_s = 1142$		

Vinylallyläther.

15°			25°			35°		
$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$	$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$	$t_2 - t_1$	$10^4 x$	$10^3 K^-$
—	4	—	—	2	—	—	10	—
70	72	1·91	25	65	4·40	8·25	54	12·7
80	118	1·52	30	123	4·46	12	98	11·5
100	167	1·82	45	179	4·13	16	142	12·7
∞	261	—	∞	284	—	∞	216	—
$K_s = 21·9$			$K_s = 54$			$K_s = 153$		

Wegen der geringen Analysengenauigkeit beträgt die Fehlerbreite der Konstanten nahezu ±10%, eine genaue Temperaturfunktion läßt sich daher nicht aufstellen und eine halbwegs genaue Ermittelung der Werte für die Vergleichstemperatur von 95° nicht durchführen.

Aus der folgenden Zusammenstellung geht jedoch hervor, daß das hier interessierende Verhältnis der Konstanten zueinander in der Größenordnung gleich bleibt.

	15°	25°	35°	95°
Äthyl- / Isopropyl-	1 / 2·75	1 / 2·66	1 / 2,25	rund 1/2
Äthyl- / Allyl-	3·28	3,61	3·32	rund 3

Bei den Allyläthern erfolgte die Messung der Hydrolysegeschwindigkeit durch Bestimmung des gebildeten Alkohols nach einer Methode, deren Prinzip von W. Fischer und A. Schmidt[1]) stammt, die jedoch noch verbessert wurde und für die Bestimmung ungesättigter Alkohole einen Ausbau erforderte.

[1]) W. M. Fischer und A. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 679.

Die Methode beruht darauf, daß der Alkohol mit salpetriger Säure verestert, das Nitrit abgeblasen und in einer sauren Lösung von Kaliumjodid verseift wird. Das Nitrit scheidet eine äquivalente Menge Jod aus, die mit Thiosulfat titriert wird. Im Falle eines ungesättigten Alkohols lagert die Doppelbindung Jod an und fälscht das Analysenergebnis. Deshalb habe ich das Nitrit zuerst in eine halbnormale 25 %ige methylalkoholische Salzsäure geleitet, hier wird das ungesättigte Nitrit zu Methylnitrit umgesetzt, welches leicht flüchtig ist; der ungesättigte Alkohol und ungesättigte Äther werden weitgehend zurückgehalten[1]).

Zur Bereitung der Reaktionslösungen wurden die betreffenden Äther in dünnwandigen Einschmelzröhrchen eingewogen, das Röhrchen in den Maßkolben gebracht, der die entsprechende Menge einnormaler *p*-Toluolsulfonsäure und den größten Teil des Wassers enthielt, das Röhrchen mit einem Glasstab zerdrückt, bis zur Auflösung geschüttelt und aufgefüllt. Jetzt wurde die Lösung in dickwandige Einschmelzrohre von 13 cm³ Inhalt gedrückt, die Rohre zugeschmolzen und in den Thermostaten gebracht. Zu bestimmten Zeiten wurden Rohre entnommen, abgeschreckt und 10 cm³ des Inhalts mit Lauge neutralisiert und zur Analyse verwendet. Die angegebenen Werte sind meist Mittelwerte von Doppelbestimmungen.

Die Einschmelzrohre hatten kapillare Ansätze, die aus dem Thermostaten herausragten. Sie wurden soweit gefüllt, daß sich nach dem Temperaturangleich ungefähr 0·2 cm³ der Lösung außerhalb des Bades befanden und ein Gasraum von 0·2 cm³ übrig blieb. So konnte meist eine Polymerisation weitgehend vermieden, der Fehler der dadurch entstand, daß die 0·2 cm³ außerhalb des Bades der Reaktion entzogen waren, dagegen in Kauf genommen werden.

Die folgenden Tabellen zeigen die gleiche Anordnung wie früher, die Reaktionstemperatur war in allen Fällen 95°. Am Kopf der Versuche steht die Konzentration der Katalysatorsäure und die durch Einwaage bestimmte Anfangskonzentration des Äthers a, x ist die halbe Menge des gebildeten Alkohols, $t_2 - t_1$ die Zeitdifferenz in Minuten.

Diallyläther.
$[H^+] = 9·5$. $a = 0·04194$

$t_2 - t_1$	$10^5 x$	$10^6 K^-$
—	70	—
5280	414	7·24
8860	853	6·12
11700	1028	(2·01)
		7·00

Äthylallyläther.
$[H^+] = 0·5$. $a = 0·04633$.

$t_2 - t_1$	$10^5 x$	$10^6 K^-$
—	11	—
6720	371	5·25
8830	797	5·21
11700	1201	(4·13)
		5·23

[1]) Über dieses Analysenverfahren werde ich an anderer Stelle ausführlich berichten.

Isopropylallyläther.
$[H^+] = 0{\cdot}5$. $a = 0{\cdot}03430$.

$t_2 - t_1$	$10^5 x$	$10^6 K^-$
—	00	—
3960	437	14·9
4920	803	11·6
6720	1209	10·9
		13·2

Isopropylallyläther.
$[H^+] = 0{\cdot}25$. $a = 0{\cdot}03881$.

$t_2 - t_1$	$10^5 x$	$10^6 K^-$
—	00	—
9760	506	6·25
9040	928	6·42
		6·33

Unter stärkerer Berücksichtigung der Anfangswerte ergeben sich daraus die folgenden Werte für k_s:

Diallyläther $32 \cdot 10^{-6}$
Äthylallyläther $24 \cdot 10^{-6}$
Isopropylallyläther $61 \cdot 10^{-6}$ (bzw. $58{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$).

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen möchte ich auch an dieser Stelle für das fördernde Interesse danken, das er meiner Arbeit entgegenbrachte. Meinem Vater, Prof. Dr. A. Skrabal, bin ich für zahlreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet; endlich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Zerreißen von Makromolekülen mit Ultraschall[1]).

Von

Gerhard Schmid und Otto Rommel.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 39.)

Verdünnte Lösungen von Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyacrylsäureestern, Nitrocellulose und Kautschuk wurden der Einwirkung kräftiger Ultraschallwellen (284 kHz) ausgesetzt. Dabei nimmt die Viscosität der Lösungen besonders bei Verwendung sehr hochpolymerisierter Substanzen außerordentlich stark ab. Diese Viscositätsabnahme, die im allgemeinen irreversibel ist, wurde als Depolymerisation der gelösten Substanz aufgefaßt und nach STAUDINGER in eine Abnahme der Molekulargewichte umgerechnet.

Es zeigte sich, daß die Depolymerisation nicht auf sekundäre Begleiterscheinungen des Ultraschalles (Kavitation, Sauerstoffaktivierung, Erwärmung) zurückzuführen ist, sondern daß die Ultraschallschwingungen selbst imstande sind, die $C-C$-Bindung in längeren Fadenmolekülen zu zerreißen. Der Abbau ist um so kräftiger, je langkettiger die Moleküle sind und hört unterhalb einer gewissen Grenzkettenlänge, die von den Versuchsbedingungen abhängig ist, vollständig auf. Er wird bei höheren Konzentrationen geringer; Pasten oder Quellungsgele werden im allgemeinen nicht mehr angegriffen. Auch mit wachsendem Druck läßt die Depolymerisation nach.

Zur Deutung der Versuche wird angenommen, daß die Moleküle durch die schwingende Flüssigkeit zerrieben werden. Die Moleküle behindern sich in einem gewissen Konzentrationsbereich strömungsdynamisch gegenseitig und bilden dabei ein lockeres Netz, durch dessen grobe Maschen die Flüssigkeit hindurchschwingt, das aber selbst die Schwingungen infolge seiner Trägheit nur wenig mitmacht. Dadurch kommt es zu einer Relativbewegung zwischen Lösungsmittel und Fadenmolekül, wobei STOKESsche Reibungskräfte auftreten, die ausreichen, um in längeren Kettenmolekülen eine $C-C$-Bindung zu zerreißen.

Die Versuche können praktische Bedeutung überall da erlangen, wo es, wie z. B. bei den Spinnlösungen der Kunstseideherstellung, auf eine bequem dosierbare Verkürzung von langen Fadenmolekülen ankommt.

A. Einleitung.

Bringt man eine Proberöhre, die etwas Öl und Wasser enthält, in ein kräftiges Ultraschallfeld[2]), so bildet sich ziemlich rasch eine Öl-

[1]) D 93. [2]) Über Ultraschall vgl. L. BERGMANN: Der Ultraschall, VDI-Verlag 1939; über Ultraschall in der Chemie G. SCHMID: Angew. Ch. **49** (1936) 117; Z. Elektrochem. **44** (1938) 728.

Wasseremulsion. Diese schon im Jahre 1927 von WOOD und LOOMIS[1]) beobachtete dispergierende Wirkung des Ultraschalles wurde in den folgenden Jahren von verschiedener Seite bestätigt und erweitert. Im Jahre 1933 gaben ungefähr gleichzeitig SZALAY[2]) einerseits und FLOSDORF und CHAMBERS[3]) andererseits bekannt, daß es sogar gelinge, große Moleküle mit Ultraschall oder auch sehr kräftigem und hohem Hörschall anzugreifen und in kleinere Moleküle zu dispergieren. Sie hatten beobachtet, daß die Viscosität verschiedener Lösungen von Stärke, Gelatine, Gummi arabicum, Agar-Agar, Formaldehydpolymerisaten usw. bei kräftiger Beschallung allmählich abnahm, und deuteten diese Viscositätsabnahme als Depolymerisation. In manchen Fällen war es sogar möglich, Abbauprodukte durch chemische Reagenzien nachzuweisen. Stärkelösungen enthielten z. B. nach längerer intensiver Beschallung Spuren reduzierender Substanzen (Glucose), die mit FEHLINGscher Lösung reagierten, und Dextrin, das durch die Jodfärbung nachgewiesen werden konnte.

Diese Beobachtungen wurden in den folgenden Jahren mehrfach bestätigt und erweitert[4]), worauf jedoch hier nicht eingegangen werden soll. In neuester Zeit haben dann FREUNDLICH und GILLINGS[5]) durch eingehende Untersuchungen gezeigt, daß die einfache Deutung der Viscositätsabnahme als Depolymerisation zweifelhaft ist und in manchen Fällen sicher nicht zutreffen kann. Es zeigte sich z. B., daß der Viscositätsabfall bei manchen Lösungen, vor allem bei Gelatinelösungen, wenn man sie nach der Beschallung stehen läßt, allmählich wieder vollständig zurückgeht, daß er unter Umständen auch ohne Ultraschall durch kräftiges Rühren erzielt werden kann, und daß er grundsätzlich überhaupt nur an solchen Lösungen gefunden werden konnte, die Strukturviscosität und Neigung zur Gelbildung aufweisen. Da es außerdem durch frühere Untersuchungen bekannt war, daß thixotrope Gele durch Ultraschall verflüssigt werden, so gewannen FREUNDLICH und GILLINGS den Eindruck, daß die Viscositätsabnahme im allgemeinen wohl eher auf eine

[1]) R. W. WOOD und A. L. LOOMIS, Philos. Mag. (7) **4** (1927) 417; Physic. Rev. (2) **29** (1927) 373. [2]) A. SZALAY, Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 234. [3]) E. W. FLOSDORF und L. A. CHAMBERS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3051. [4]) O. KIMURA, J. chem. Soc. Japan **56** (1935) 842. E. HEYMANN, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 846. S. BROHULT, Nature (London) **140** (1937) 805. E. THIEME, Physik. Z. **39** (1938) 384. [5]) H. FREUNDLICH und D. W. GILLINGS, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 649; **35** (1939) 319.

Änderung der Lösungsstruktur, der Solvatation, der gelbildenden Kräfte oder auf thixotrope Erscheinungen zurückgeführt werden muß als auf Depolymerisation.

Andererseits gibt es jedoch auch Fälle, in denen ein Zerreißen von Makromolekülen durch Ultraschall sicher nachgewiesen werden konnte. BROHULT (loc. cit.) hat z. B. mit Hilfe der Ultrazentrifuge nachgewiesen, daß Hämocyaninmoleküle durch Ultraschall in Bruchstücke von $^1/_2$ bis $^1/_8$ ihrer ursprünglichen Größe zerteilt werden. Da jedoch der chemische Aufbau der Proteine wie auch fast aller anderer bisher untersuchter Substanzen zu wenig bekannt ist, muß auch in solchen Fällen, in denen eine Teilchenverkleinerung anzunehmen ist, die Hauptfrage immer noch offen bleiben, nämlich, ob der Ultraschall imstande ist, chemische Hauptvalenzen zu lösen. Es ist bekannt, daß Ultraschallwellen auf die Verseifung niedermolekularer Substanzen beschleunigend wirken, und es wäre daher auch bei einem Abbau von Hochmolekularen (Proteinen, Stärke, Gummi arabicum usw.) wohl eher an eine Teilchenverkleinerung durch Verseifung, die durch den Ultraschall beschleunigt oder ausgelöst wird, zu denken, als an ein unmittelbares Zerreißen der chemischen Bindung.

Außerdem hatten die älteren Beobachter unter gewöhnlichem Druck und bei Sauerstoffgegenwart gearbeitet. Dabei entstehen jedoch, wie schon lange bekannt ist, in wässerigen Lösungen im Ultraschallfeld durch Hohlraumbildung (Kavitation) Spuren von aktivem Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Es blieb daher unklar, ob der Abbau der Hochpolymeren da, wo Abbauprodukte chemisch z. B. mit FEHLINGscher Lösung in Spuren nachgewiesen werden konnten, wirklich durch den Ultraschall selbst oder nur sekundär durch das Wasserstoffsuperoxyd, den aktiven Sauerstoff oder auch durch die Hohlraumbildung hervorgerufen worden war. Die gewöhnlichen Dispergierungsvorgänge, z. B. die Ölwasseremulgierung, sind nämlich, wie BONDY und SÖLLNER[1]) gezeigt haben, an das Auftreten von Kavitation im Ultraschallfeld gebunden, ebenso die Verflüssigung thixotroper Gele[2]). Tatsächlich fanden FREUNDLICH und GILLINGS (loc. cit.), daß bei Verhinderung der Kavitation durch 10 Atm. Druck die Viscositätsabnahme bei vier von sechs untersuchten Lösungen (Traganthgummi, Gummi arabicum, Baumwollgelb

[1]) C. BONDY und K. SÖLLNER, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 835; **32** (1936) 1532. [2]) H. FREUNDLICH und K. SÖLLNER, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 966.

und Natriumstearat) vollständig ausblieb, bei zwei (Gelatine und Agar-Agar) wenigstens verringert wurde. Die Verfasser halten daher auch für die Viscositätsabnahme das Auftreten bzw. Zusammenbrechen der Hohlräume für wesentlich.

Die Frage, ob man mit Hilfe der Ultraschallschwingungen selbst, ohne sekundäre Zwischenreaktionen, große Moleküle in kleinere zerreißen kann, d. h. also die Frage, ob man mit den mechanischen Kräften der Schallschwingungen selbst chemische Bindungen lösen kann, ist darnach bis heute noch nicht beantwortet. Die vorliegende Arbeit hat hauptsächlich den Zweck, einen experimentellen Beitrag zur Klärung dieser uns vor allem interessierenden Frage zu liefern.

Hierzu schien es uns notwendig, von den bisher verwendeten chemisch schlecht definierten, großen Molekülen wie Stärke, Gummi arabicum, Gelatine, Agar-Agar usw. abzugehen, und die neuerdings vor allem durch die Arbeiten von STAUDINGER[1]) und seiner Schule viel besser erforschten Modellsubstanzen des Polystyrols, der Polyacrylsäureester und auch der Celluloseester zu untersuchen. Diese Makromoleküle sind schon rein geometrisch einem mechanischen Zugriff viel besser zugänglich, da sie nach STAUDINGER durch Hauptvalenzen kettenartig zusammengehaltene Fäden bilden. Es braucht also unter diesen günstigen Umständen nur eine einzige Hauptvalenz gelöst zu werden, um das Molekül in zwei Teile aufzuspalten, während dazu bei kugelförmig aufgebauten oder stark verzweigten und vernetzten Molekülen meist sehr viel mehr Bindungen gelöst werden müssen. Aber auch meßtechnisch haben diese Substanzen wesentliche Vorteile, da bei ihnen der Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekülgröße ausgeprägt vorhanden und sehr eingehend erforscht ist. Man kann also bei diesen Substanzen von einer Viscositätsabnahme mit viel größerer Sicherheit auf eine Depolymerisation schließen als bei den früher untersuchten[2]).

[1]) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose. Berlin 1932. Im folgenden als Buch zitiert.

[2]) Ganz sicher ist der Schluß auf eine Depolymerisation, insbesondere auf ein Zerreißen von Hauptvalenzen auch bei diesen Substanzen nicht, da ja die Auffassung STAUDINGERS, nach der diese Substanzen in sehr verdünnter Lösung als Moleküle und nicht als Micellen gelöst sind, nicht allgemein anerkannt ist. Nimmt man Micellen in der Lösung an, so könnte die im folgenden beschriebene, sicher beobachtete Teilchenverkleinerung auch ohne Zerreißen von Hauptvalenzen durch eine bloße Spaltung der Micellen gedeutet werden. Wir legen jedoch den folgenden

Daß ein Zerreißen von Fadenmolekülen mit mechanischen Hilfsmitteln möglich ist, haben bereits frühere Arbeiten von STAUDINGER und Mitarbeitern[1]) ergeben. Diesen Forschern gelang es, einerseits Cellulose und Polystyrol in festem Zustand durch vielstündiges Mahlen in der Kugelmühle erheblich zu depolymerisieren und andererseits Polystyrolmoleküle in Tetralinlösung durch Erzeugung einer stark turbulenten Strömung (vielfaches Pressen der Lösungen durch enge Platindüsen) zu zerbrechen.

Unsere Versuche, über die wir im folgenden berichten, führten uns zu dem Hauptergebnis, daß die fadenförmigen Makromoleküle des Polystyrols, Polyvinylacetats, der Polyacrylsäureester und der Nitrocellulose auch durch Ultraschall und zwar sehr viel rascher als durch die anderen mechanischen Hilfsmittel zerrissen werden. Wenn auch manche Einzelheiten das gesamte Erscheinungsbild noch etwas unübersichtlich machen, so darf doch dieses Ergebnis als sichergestellt betrachtet werden. Die Abnahme der spezifischen Viscosität, die bei den früher verwendeten Substanzen (Stärke, Gummi arabicum usw.) nach etwa einstündiger, intensiver Beschallung etwa 25% betrug, konnte bei Lösungen von Polystyrol und Polyacrylsäureestern in sehr viel kürzerer Zeit auf über 90% gesteigert werden, und die Viscosität nahm im allgemeinen nach der Beschallung nicht wieder zu, selbst wenn das Lösungsmittel abgedampft und die Substanz frisch gelöst wurde. Auch Sauerstoffausschluß und Beseitigung der Hohlraumbildung durch Druck änderten das Ergebnis nicht wesentlich. Die Depolymerisation ging nur bis zu einer gewissen Grenze und hörte bei der von uns angewandten maximalen Ultraschallintensität (etwa 10 W/cm^2) z. B. in Polystyrollösungen bei Erreichung eines Molekulargewichtes von etwa 30000 auf; kleinere Moleküle wurden nicht mehr angegriffen. Diese Erreichung eines unteren Grenzwertes des Molekulargewichtes ist übrigens auch von STAUDINGER und Mitarbeitern bei den Mahl- und

---

Betrachtungen die genannte Auffassung STAUDINGERS zugrunde und deuten unsere Versuche von diesem Gesichtspunkt her. Es wird sich zeigen, daß eine Deutung unserer Versuche auf Grund dieser Vorstellung zwanglos möglich ist und auch in der Größenordnung richtige Zahlenwerte liefert. Wir glauben daher, in unseren Versuchen eine weitere Bestätigung der genannten Auffassung von STAUDINGER sehen zu dürfen.

[1]) H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1159. H. STAUDINGER und E. DREHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1091.

Turbulenzversuchen beobachtet worden: Sie erreichten nach 60stündigem Mahlen von Polystyrol in der Kugelmühle ein Molekulargewicht von 10000 und nach 100maligem Durchpressen der Tetralinlösung durch enge Platindüsen ein Molekulargewicht von 380000. Beide Molekulargewichte konnten durch weitere Behandlung nicht mehr unterschritten werden.

B. Arbeitsweise.

1. Substanzen.

Als natürliche Hochpolymere kamen zur Verwendung: Kartoffelstärke, Handelsgelatine, Gummi arabicum DAB 6 (albiss. elect. pulv. subt. Nr. 0), käufliche „Gummilösung" und Kernseife. Diese Substanzen wurden ohne vorherige Reinigung verwendet. Zur Herstellung der synthetischen Hochpolymeren sowie zu den später beschriebenen Polymerisationsversuchen wurden verwendet: Styrol der Firma Fränkel und Landau und Vinylacetat von Schuchardt, Görlitz. Ferner waren vom Hauptlaboratorium der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen freundlichst zur Verfügung gestellt: Styrol, Vinylacetat, Acrylsäure und Acrylnitril. Aus diesen Substanzen wurden die Hochpolymeren durch Wärmepolymerisation bei verschiedenen Temperaturen gewonnen, worüber an gegebener Stelle nähere Angaben gemacht werden. Bei den später beschriebenen Polymerisationsversuchen im Ultraschallfeld, in denen die Substanzen monomer zur Anwendung kamen, wurden sie vor ihrer Verwendung im Vakuum destilliert.

Weiter kamen folgende synthetische Hochpolymere zur Verwendung: Einige fraktionierte Polystyrolpräparate, die uns von Herrn Dr. G. V. Schulz, Freiburg i. Br. freundlichst zur Verfügung gestellt und für unsere Untersuchungen als bestdefinierte Substanzen von ganz besonderem Wert waren. Von der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen wurde uns freundlichst überlassen: Polyacrylsäuremethylester (K-Wert 76, löslich), Polyacrylsäureäthylester (K-Wert 93, löslich), Polymethacrylsäuremethylester (blockpolymerisiert, löslich).

Schließlich kamen noch die folgenden Celluloseabkömmlinge zur Verwendung: Kollodium, gewonnen durch Eintrocknen der von Merck gelieferten 6%igen Lösung für medizinische Zwecke; Schießbaumwolle, die uns unter der Bezeichnung „SW 5, wasserfeucht" vor einigen Jahren von der I.G. Farbenindustrie Rottweil freundlichst überlassen worden war.

Als Lösungsmittel kamen eine Reihe von Purum- und Purissimumpräparaten von Merck und Kahlbaum zur Verwendung, die zum Teil vor ihrer Verwendung noch ein- oder zweimal destilliert wurden. Die Konzentrationsangaben der Lösungen in Molaritäten beziehen sich immer auf das unpolymerisierte Grundmolekül.

2. Beschallungsverfahren.

Unsere Ultraschallapparatur ist in einer früheren Mitteilung[1]) beschrieben worden. Da in der vorliegenden Mitteilung der Einfluß der Schallintensität auf den Depolymerisationsvorgang noch

[1]) G. Schmid und L. Ehret, Z. Elektrochem. **43** (1937) 408.

nicht untersucht werden sollte, so wurde der Quarz in allen Versuchen auf maximale Schalleistung (etwa 220 W bei 38 cm^2 strahlender Quarzfläche) erregt; die Frequenz betrug in allen Versuchen 284 kHz. Die Polymerisations- und Depolymerisationsversuche wurden in dünnwandigen Glaskolben (Jenaer Glas) von 200 bis 250 cm^3 Inhalt vorgenommen, die in das Öl über der Ultraschallquelle eingetaucht waren und zur Verhinderung von Lösungsmittelverlusten mit Rückflußkühler versehen waren. Die Gefäße wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt und anschließend einige Stunden ausgedämpft. Gefäßböden aus Kollodium oder Cellophan, wie wir sie früher bei wässerigen Lösungen wegen ihrer guten Schalldurchlässigkeit verwendet haben, wurden in der vorliegenden Untersuchung nicht benutzt. Eine Anzahl von Depolymerisationsversuchen wurde in geerdeten Metallgefäßen bzw. im geschlossenen FARADAY-Käfig wiederholt. Aus ihnen ging hervor, daß die beobachtete depolymerisierende Wirkung nicht auf elektromagnetische Schwingungen zurückzuführen war.

Die Temperatur des Ölbades, in dem sich der Schwingquarz befand, konnte durch elektrische Heizung bzw. Wasserkühlung beliebig eingestellt und durch einen Thermoregulator mit Rührvorrichtung auch während länger dauernder Beschallungen auf $\pm 2°$ C konstant gehalten werden. Die Polymerisationsversuche im Schallfeld wurden im allgemeinen beim Siedepunkt der zu polymerisierenden Substanz bzw. Lösung, die Depolymerisationsversuche, wo keine andere Temperatur angegeben ist, bei 70° C ausgeführt. Die Temperatur des Ölbades wurde dabei so gewählt, daß sich bei der Beschallung ein stationärer Zustand einstellte, bei dem sich die zu beschallende Lösung dauernd auf der gewünschten Versuchstemperatur hielt. In diesem Zustand, der durch Vorversuche leicht eingestellt werden konnte, war also die von der Versuchslösung an die Umgebung (Öl) abgegebene Wärme gleich der durch Schallabsorption aufgenommenen. Auf diese Weise konnte die Temperatur der Versuchslösungen auch während längerer Beschallung auf einige Grade konstant gehalten werden. Die Fälle, in denen schon durch vorübergehende Erwärmung allein, ohne Ultraschall, ein Viscositätsrückgang erfolgte, sind durch Blindversuche ermittelt und besonders erwähnt worden (z. B. Gelatinelösungen). Nach Beendigung der Beschallung wurden die Lösungen sofort auf Zimmertemperatur herabgekühlt und ihre Viscosität umgehend gemessen und nach einigen

Stunden auf etwaige Erholungseffekte nachgeprüft. Außer am Anfang und Ende eines Versuches wurden dem Gefäß auch zwischendurch vorübergehend Proben zur Viscositätsbestimmung in gewissen Zeitabständen entnommen, um den Depolymerisationsverlauf zeitlich verfolgen zu können. Diese Proben wurden sofort nach der Viscositätsmessung wieder ins Versuchsgefäß zurückgebracht, da durch die laufende Entnahme von Flüssigkeitsproben die Konstanz der Schallzuführung gestört worden wäre; der Ultraschall wurde über die Zeit der Probeentnahme und Viscositätsmessung abgeschaltet.

3. Viscositätsmessung.

Zur Beurteilung des Polymerisationsgrades dienten ausschließlich Viscositätsmessungen, die unter Beachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln[1]) im OSTWALD-Viscosimeter bei 20·0° C ausgeführt wurden. Da die Dichte unserer verdünnten Lösungen sich von derjenigen der reinen Lösungsmittel kaum unterschied, wurde die relative Zähigkeit η_r der Lösungen einfach als Verhältnis der Ausflußzeiten von Lösung und Lösungsmittel berechnet. Für sämtliche Messungen zu Anfang und zu Ende eines Versuches (nicht für die Zwischenproben bei der zeitlichen Verfolgung der Depolymerisation) wurden jeweils fünf Messungen der Durchflußzeit ausgeführt und der Mittelwert genommen.

4. Berechnung der Molekulargewichte.

Das Molekulargewicht M der gelösten Moleküle berechnet sich nach der Formel von STAUDINGER[2]) aus der Viscosität:

$$M = \frac{\eta_{sp}}{K_m \cdot c},$$

worin $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ die spezifische Viscosität, c die molare Konzentration (auf das unpolymerisierte Grundmolekül bezogen) und K_m eine Konstante ist, die wir für die verschiedenen Lösungen der Literatur entnommen haben und deren Größe bei den einzelnen Versuchen angegeben wird. Die Formel ist nur für sehr verdünnte Lösungen gültig, während bei größeren Konzentrationen η_{sp} wesentlich stärker als proportional mit c ansteigt, weshalb die nach der Formel berechneten Molekulargewichte schon in mäßiger Konzentration zu groß ausfallen. Es war jedoch meßtechnisch unbequem, die Ultraschallversuche mit allzu verdünnten Lösungen auszuführen, weil sich in den

[1]) Vgl. G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **43** (1937) 481. [2]) H. STAUDINGER, Buch, S. 56.

hochverdünnten Lösungen die Viscosität nach der Beschallung zu wenig von derjenigen des Lösungsmittels unterschieden hätte, um noch einigermaßen genaue η_r-Werte zu liefern. Nun kam es aber für unsere Zwecke auf eine Absolutbestimmung der Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade in den meisten Fällen weniger an als vielmehr auf das relative Absinken der Polymerisation durch die Beschallung. Wir führen daher in den nachfolgenden Tabellen häufig einfach ohne Umrechnung den Meßwert η_{sp}/c als relatives Maß für die Molekülgröße auf, da diese Meßgröße, wenn auch nicht proportional, so doch sicher weitgehend parallel mit dem Molekulargewicht läuft.

In anderen Fällen jedoch, in denen uns auch der Absolutwert der Molekulargewichte interessierte, haben wir die Lösungen, die einen zu großen η_r-Wert aufwiesen, systematisch verdünnt und die η_{sp}/c-Werte auf die Konzentration 0 extrapoliert; der so gewonnene Wert $\lim_{c=0} \eta_{sp}/c$ liefert, in die STAUDINGERsche Formel eingesetzt, die zuverlässigsten Werte des Molekulargewichts. Bei den Ultraschallversuchen konnten allerdings die während der laufenden Beschallung entnommenen Zwischenproben, die nach der Viscositätsmessung immer wieder unverändert in das Beschallungsgefäß zurückgegeben werden mußten (vgl. Abschnitt B 2), nicht auf diese Weise durch Verdünnen verdorben werden. Es wurden daher jeweils nur die Ausgangs- und Endlösungen vor bzw. nach der Beschallung auf $\lim_{c=0} \eta_{sp}/c$ extrapoliert. Aus den Korrekturen dieser beiden Randwerte wurden dann die Korrekturen der Zwischenwerte linear interpoliert.

Außer dieser experimentellen Verdünnung und Extrapolation des η_{sp}/c-Wertes wurde manchmal auch im Anschluß an STAUDINGER und HEUER (loc. cit.) eine Umrechnung des η_r-Wertes auf zehnmal kleinere Konzentration mit Hilfe der Formel von ARRHENIUS vorgenommen und darnach das Molekulargewicht bestimmt. Welche der beiden Verfahren verwendet wurden, wird bei den einzelnen Versuchen angegeben. Beide Methoden lieferten erträglich übereinstimmende Werte.

Um wenigstens ein Beispiel für die Größe der Korrekturen zu geben, ist in Tabelle 1 ein Ultraschallversuch (0·05 mol. Polystyrol in Toluol und Benzol) mit den nach den verschiedenen Methoden bestimmten Molekulargewichten aufgezeichnet worden. M_u bedeutet

Tabelle 1. Vergleich zwischen den unkorrigierten und korrigierten Molekulargewichten für 0·05 mol. Polystyrol in Toluol und Benzol ($K_m = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$).

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	η_{sp}/c	M_u	M_A	M_e
		Toluol			
0	2·234	24·68	198000	134000	144000
10	1·414	8·28	66000	56000	49500
30	1·291	5·82	47000	42000	38000
60	1·236	4·72	38000	34000	32000
120	1·191	3·82	30500	28500	28000
		Benzol			
0	2·351	27·02	216000	143000	148000
10	1·828	16·50	132000	100000	102000
30	1·639	12·82	105000	81000	80000
60	1·519	10·38	83000	68000	68000
120	1·361	7·22	58000	50000	53000

darin das unkorrigierte Molekulargewicht, das aus dem η_{sp}/c-Wert nach der STAUDINGERschen Formel mit $K_m = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$ direkt gewonnen wird; M_A ist das nach der ARRHENIUSschen Formel, M_e das durch experimentelle Verdünnung und Extrapolation gewonnene Molekulargewicht. Man sieht aus der Tabelle, daß die beiden korrigierten Werte M_A und M_e ganz erträglich miteinander übereinstimmen und daß durch die Korrektur der Ultraschalleinfluß nicht mehr ganz so stark erscheint, wie in den unkorrigierten M_u- oder η_{sp}/c-Werten. Der Parallelismus zwischen den korrigierten Molekulargewichten und den η_{sp}/c-Werten bleibt aber selbstverständlich erhalten.

Eine Unsicherheit in dem Absolutwert der Molekulargewichte ist ferner dadurch bedingt, daß die K_m-Konstante der STAUDINGERschen Gleichung von der Verteilungsfunktion und vom Verzweigungsgrad der Moleküle abhängt. Da wir über beide für unsere Substanzen im allgemeinen keine genaueren Angaben machen können, so geht auch daraus hervor, daß die berechneten Absolutwerte der Molekulargewichte nur mit Vorbehalt wiedergegeben werden können. Für unsere Fragestellung ist freilich eine genaue Kenntnis der Absolutgröße der Moleküle nebensächlich.

5. Wiederholbarkeit.

Die Wiederholbarkeit der Zähigkeitsabnahme durch Beschallung war im Vergleich zu sonstigen quantitativen Ultraschallversuchen wenigstens hinsichtlich der Endmolekulargewichte nach längerer Be-

schallung über Erwarten gut. Wiederholt man einen Versuch nach kurzer Zeit mit derselben Ausgangslösung, demselben Gefäß, in möglichst gleicher Stellung und bei unverändertem Ultraschallgenerator, so kann man fast immer innerhalb von 2% dieselbe Gesamtabnahme der relativen Viscosität erhalten. Zwischen zwei zeitlich weiter auseinanderliegenden Versuchen ist mit einer etwa doppelt so großen Fehlergrenze zu rechnen, wahrscheinlich weil die Schallübertragung nicht mehr genau gleich eingestellt werden kann. Nicht so genau zu wiederholen sind die Zwischenwerte des Molekulargewichts nach kürzerer Beschallung; die Schwankungen betragen hierbei oft 10 bis 20%. Dies bedeutet, daß die Geschwindigkeit der Depolymerisation viel weniger genau eingestellt werden kann als deren Endergebnis. Wesentlich größer werden die Schwankungen ferner, wenn man verschiedene Gefäße, insbesondere solche mit verschieden dicken Wandungen oder Wänden aus verschiedenem Material verwendet. Es sind daher fast sämtliche im folgenden mitgeteilten Depolymerisationsversuche (selbstverständlich mit Ausnahme der Druckversuche) in ein und demselben ERLENMEYER-Kolben (200 cm^3 Inhalt) ausgeführt worden, und die Füllung betrug immer 25 cm^3 Lösung. Um die Schallübertragung möglichst wenig zu ändern, wurden auch, wie schon erwähnt, die zur Viscositätsmessung entnommenen Proben sofort nach Bestimmung der Durchlaufzeit wieder in den Kolben gebracht. Etwa die Hälfte der im folgenden mitgeteilten Depolymerisationsversuche ist zweimal unter möglichst gleichen Bedingungen durchgeführt worden. Die angeführten Zahlenwerte der Tabelle sind Mittelwerte aus den beiden Versuchen.

Sehr viel schlechter ist die Wiederholbarkeit, wenn der Wiederholungsversuch mit Ausgangssubstanzen verschiedener Herkunft ausgeführt wird, wobei die Hauptschwierigkeit in der Herstellung der gleichen Ausgangsflüssigkeiten und nicht im Beschallungsverfahren liegt. So gab z. B. sowohl im Schallfeld als auch ohne Schall die Geschwindigkeit der Polymerisation frisch destillierter monomerer Substanz verschiedener Herkunft mitunter stark verschiedene Werte, und auch die Polymerisate waren recht verschieden. Bei der Herstellung der Lösungen der natürlichen Hochpolymeren wirkt vor allem die lang andauernde freiwillige Zähigkeitsänderung (Alterung) sehr störend. Diese an sich bekannten Schwierigkeiten bei der Herstellung kolloider Lösungen waren jedoch für unsere Ultraschallversuche von geringerer Bedeutung, da es uns in erster Linie auf den

Vergleich von ausgiebig beschallter und unbeschallter Probe der gleichen Ausgangssubstanz ankam; die Reproduzierbarkeit dieses Vergleiches war aber recht gut.

C. Polymerisation im Ultraschallfeld.

Wir hatten ursprünglich die Absicht gehabt, den Einfluß des Ultraschalles auf verschiedene Polymerisations- und Kondensationsvorgänge zu untersuchen. Es zeigte sich jedoch bald, daß der ganze Einfluß auf den Polymerisationsvorgang in einer überlagerten Depolymerisation bestand, und wir gingen deshalb bald zu reinen Depolymerisationsversuchen über. Es seien als tatsächlicher Ausgangspunkt der ganzen Arbeit immerhin einige Polymerisationsversuche mit Acrylsäuremethylester, Vinylacetat und Styrol mitgeteilt.

1. Acrylsäuremethylester.

Durch Vakuumdestillation frisch gereinigter Acrylsäuremethylester wurde durch 90 Minuten langes Sieden am Rückfluß polymerisiert. Der Versuch wurde ohne und mit Ultraschalleinwirkung verschiedener Intensität ausgeführt. In Tabelle 2 ist die gemessene relative Viscosität η_r nach der Polymerisation, d. h. das Verhältnis der Durchflußzeiten im Viscosimeter nach und vor der Polymerisation für die verschiedenen Schallintensitäten eingetragen. Als Maß der Ultraschallintensität wurde die Stromstärke des Schwingstroms unseres Generators in Ampère eingesetzt.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Wärmepolymerisation des Acrylsäuremethylesters von der Ultraschallintensität. Polymerisationsdauer: 90 Min.

Schallintensität (Amp.)	η_r bei 20° C
0	2·65
3·5	1·179
6·5	1·089
10	1·067

Man sieht aus der Tabelle, daß die Zähigkeit des Esters im Versuch ohne Ultraschall auf das 2·65fache angestiegen ist, während die Polymerisation mit wachsender Intensität des Ultraschalles immer geringer wird und der Zähigkeitsanstieg in der gleichen Zeit schließlich nur noch 6·7% beträgt. Außerdem setzte sich in den beiden ersten Versuchen am Rand des Flüssigkeitsspiegels ein dünner Ring einer glasigen Paste ab, die im Monomeren und in den ver-

schiedensten Lösungsmitteln nicht mehr vollständig löslich war und offenbar ein sehr hochpolymerisiertes Produkt darstellte. Diese Paste trat bei der intensiveren Beschallung nicht mehr auf.

Die Versuche sind sehr einfach als Überlagerung einer depolymerisierenden Wirkung des Ultraschalles über die polymerisierende Wirkung der Wärme zu deuten, was auch daraus hervorgeht, daß die Viscosität der unbeschallten, polymerisierten Flüssigkeiten durch nachträgliches Beschallen im selben Maße herabgesetzt werden kann. Sie sind für unsere nachfolgenden Depolymerisationsversuche insofern von Bedeutung, als aus ihnen besonders anschaulich und unmittelbar hervorgeht, daß die Ultraschalldepolymerisation nicht auf eine Erwärmung oder lokale Überhitzung durch den Ultraschall zurückgeführt werden kann. Die Substanz hatte in allen Fällen ihre Siedetemperatur, die durch den Ultraschall nur unwesentlich beeinflußt wird. Die reine Erwärmung bewirkte außerdem eine Polymerisation, der Ultraschall dagegen eine Depolymerisation.

2. Vinylacetat.

Ein ganz entsprechendes Ergebnis wurde mit Vinylacetat erhalten, worüber folgender Versuch als Beispiel berichten soll. Die von Fränkel und Landau gelieferte monomere Substanz, die nicht weiter gereinigt wurde, ergab nach 90 Minuten Sieden am Rückfluß einen starken Anstieg der Zähigkeit, und es bildeten sich wieder pastenartige Ringe, die jedoch im Gegensatz zum Acrylsäureester im überschüssigen Monomeren wieder gelöst werden konnten. Bei den Schallversuchen wurden dagegen keine Ringe erhalten und der Viscositätsanstieg war nur gering. Die Durchflußzeiten im Viscosimeter betrugen z. B.:

frisches Vinylacetat:	58·2 sec,
nach 90 Minuten Sieden ohne Schall:	300 sec,
nach 90 Minuten Sieden mit Schall:	73·0 sec.

Die Gesamtmenge der polymerisierten Substanz wurde in beiden Fällen durch Abdampfen des leicht flüchtigen monomeren Anteils im Vakuum bei Zimmertemperatur und Wägen des Rückstandes bestimmt. Dabei ergab die unbeschallte Lösung 10·1 %, die beschallte 0·95 % Rückstand. Von beiden Rückständen wurden nun 0·01 mol. Lösungen im Monomeren hergestellt und ihre Viscositäten gemessen. Die unbeschallte Substanz ergab dabei $\eta_{sp}/c = 4{\cdot}2$, die beschallte $\eta_{sp}/c = 2{\cdot}5$.

Man sieht daraus, daß der Ultraschall die Polymerisation nicht nur in dem Sinne hemmte, daß mengenmäßig wesentlich weniger Polymerisat entstand, sondern daß er gleichzeitig die Kettenlänge des Polymerisats verringerte. Auch beim Vinylacetat konnte die ohne Schall polymerisierte Substanz durch nachträgliche Beschallung wieder depolymerisiert werden.

3. Styrol.

Zum Unterschied von Acrylsäuremethylester und Vinylacetat konnte bei Styrol in ganz entsprechenden Versuchen eine Beeinflussung der Polymerisation durch Ultraschall nicht festgestellt werden. Dieses uns zunächst unverständliche Ergebnis hat sich bei unseren späteren Depolymerisationsversuchen vollständig aufgeklärt. Das durch Kochen im offenen Gefäß polymerisierte Polystyrol hatte nämlich, wie aus Viscositätsmessungen von Lösungen des Rückstandes in Benzol hervorging, nur ein Molekulargewicht von weniger als 50000. Die nachfolgende Untersuchung der Depolymerisationsvorgänge ergab aber, daß diese verhältnismäßig kleinen Moleküle vom Ultraschall allgemein nur noch sehr wenig und bei der Siedetemperatur des Styrols offenbar überhaupt nicht mehr angegriffen werden.

Als Ergebnis der Polymerisationsversuche kann man zusammenfassen, daß eine direkte Beeinflussung des Polymerisationsvorganges nicht bemerkt werden konnte, daß vielmehr wahrscheinlich nur ein Wiederzerreißen schon gebildeter oder im Wachstum begriffener Ketten stattfindet. Dieses Ergebnis beruht jedoch vorläufig noch auf einem verhältnismäßig kleinen Versuchsmaterial.

D. Depolymerisation im Ultraschallfeld.

Die Depolymerisation durch Ultraschall ist von uns vor allem an Nitrocellulose und Polystyrol eingehender untersucht worden. Wir teilen im folgenden zunächst einige wenige Versuche mit den natürlichen Hochpolymeren mit, die früher fast ausschließlich von anderer Seite untersucht worden sind; dann folgen einige Versuche mit Polyacrylsäureestern und Polyvinylacetat, die von uns ebenfalls zeitlich zuerst durchgeführt, aber bis heute noch nicht auf eine breitere Grundlage gestellt worden sind. Hierauf wenden wir uns den Hauptversuchen mit Nitrocellulose und Polystyrol zu.

1. Natürliche Hochpolymere.

Eine Reihe von Versuchen an Lösungen von Gelatine, Stärke, Gummi arabicum, Natronseife in Wasser und von Kautschuk in Benzol ergaben im großen ganzen eine Bestätigung der in der Einleitung besprochenen Beobachtungen von anderer Seite. Es sei jedoch hervorgehoben, daß man bei Gelatine- und Seifelösungen durch kräftiges Rühren unter gleichzeitigem Erwärmen auf dieselbe Temperatur wie beim Schallversuch etwa denselben Zähigkeitsrückgang erzielen kann wie durch Ultraschall. Außerdem erholen sich diese Lösungen nach dem Rühren bzw. Beschallen wieder, d. h. ihre Viscosität steigt wieder an, unter Umständen sogar über den ursprünglichen Wert hinaus. Die an sich ziemlich kräftige Ultraschallwirkung beschränkt sich also bei diesen beiden Substanzen offenbar auf einen rein thixotropischen Effekt, der mit Depolymerisation wahrscheinlich nicht viel zu tun hat. Für Gelatine ist diese Feststellung bereits von FREUNDLICH und GILLINGS gemacht worden.

Stärke-, Gummi arabicum- und Kautschuklösungen zeigten demgegenüber keine Erholung. Als Beispiel sei für jede Substanz ein Versuch angegeben. Eine 1%ige Lösung von Stärke in Wasser wurde 20 Minuten gekocht, filtriert und 8 Tage sich selbst überlassen. Die relative Viscosität dieser Lösung ging nach 15 Minuten Schalleinwirkung (Temperatur 60° C) von 1·33 auf 1·29 und nach 30 Minuten Schalleinwirkung auf 1·21 zurück. Weiter sank die relative Viscosität einer etwa 10%igen Lösung von Gummi arabicum in Wasser nach 15 Minuten Schalleinwirkung von 4·51 auf 4·25 und nach 50 Minuten auf 3·78. Diese Viscosität blieb auch nach 12stündigem Stehen erhalten und konnte durch sehr langes und intensives Weiterbeschallen nicht mehr wesentlich weiter herabgesetzt werden. Die Zähigkeitserniedrigung von mit Benzol verdünnter käuflicher Gummilösung war ungleich größer als die der bisher genannten Substanzen. Zwei Lösungen von verschiedenem Kautschukgehalt ergaben den in Tabelle 3 aufgeführten Viscositätsrückgang.

Tabelle 3. Abbau von Kautschuk durch Ultraschall. Temperatur 70° C.

Beschallungsdauer in Min.	η_r für eine Kautschuklösung von 3·15 %	1·45 %
0	17·5	6·42
20	9·7	1·48
60	6·6	

2. Acrylsäureester und Polyvinylacetat.

Abb. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Depolymerisation einiger gelöster Substanzen im intensiven Ultraschallfeld bei 70° C. Als Abszissen sind die Beschallungszeiten in Minuten, als Ordinaten die η_{sp}/c-Werte aufgetragen. Die Konzentrationsangaben der Lösungen beziehen sich, wie immer, auf das Grundmolekül.

Der Polyacrylsäuremethyl- und -äthylester waren beide I.G.-Präparate mit der Bezeichnung „Blockpolymerisiert, löslich" bzw. „*K*-Wert 93, löslich". Der Methylester war eine glasige, harte Masse. Das Polyvinylacetat wurde durch $1^1/_2$stündiges Kochen von Vinylacetat am Rückflußkühler und nachfolgendes Eindampfen zur Trokkene bei Zimmertemperatur erhalten.

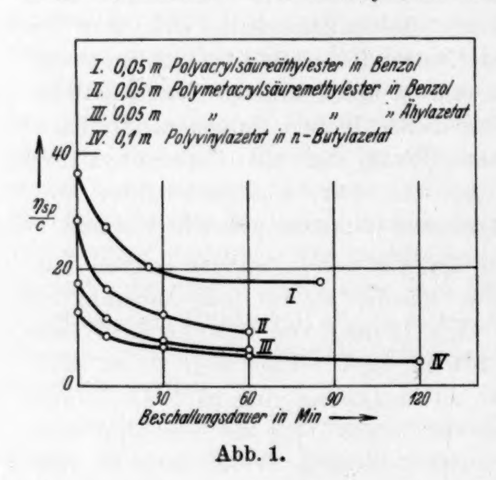


Abb. 1.

Man sieht in der Abb. 1 den Typus des Verlaufes der Depolymerisation mit der Beschallungszeit: zuerst ein ziemlich steiler Abfall der Kurven, also kräftige Depolymerisation; hierauf nähern sich die Kurven allmählich einer Horizontale, d. h. der Ultraschall wirkt nicht mehr weiter depolymerisierend.

Im allgemeinen wurde weder bei diesen noch bei den späteren Versuchen mit Nitrocellulose und Polystyrolen eine wesentliche freiwillige Weiteränderung der Viscosität nach der Beschallung beobachtet. Immerhin werden auch bei diesen Substanzen gelegentlich merkliche Erholungseffekte, die auf thixotrope Eigenschaften der Lösungen hindeuten, gefunden. Von den in Abb. 1 wiedergegebenen Versuchen wurde die stärkste Erholung bei der Lösung von Polyacrylsäureäthylester in Benzol beobachtet; der in Tabelle 4 aufgezeichnete Versuch gibt darüber zahlenmäßige Auskunft. Man sieht, daß auch in diesem (stärksten) Fall der Erholungseffekt doch von untergeordneter Bedeutung ist gegen die dauernde Zähigkeitsänderung, die zweifellos auf Depolymerisation zurückgeführt werden muß.

Tabelle 4. **Erholungseffekt (Thixotropie) bei der Depolymerisation von 0·05 mol. Polyacrylsäureäthylester in Benzol.**

	η_r bei 20° C
Ohne Schalleinwirkung	3·083
Nach 10 Minuten Schalleinwirkung	2·595
Nach 25 Minuten Schalleinwirkung	2·540
Schall abgeschaltet	
Nach 25 Minuten ohne Schalleinwirkung	2·554
Nach 9 Stunden ohne Schalleinwirkung	2·631
Nach 21 Stunden ohne Schalleinwirkung	2·639
Schall eingeschaltet	
Nach 25 Minuten Schalleinwirkung	2·472
Schall abgeschaltet	
Nach 3 Stunden ohne Schalleinwirkung	2·539

Außer diesen noch verhältnismäßig kurzkettigen Substanzen wurden zwei ausgesprochen langkettige Präparate von Polyacrylsäuremethylester depolymerisiert. Sie waren aus dem Monomeren durch einjähriges Lagern im Eisschrank und anschließendes $^3/_4$stündiges Kochen gewonnen. Das eine Präparat wies in 0·05 mol. Lösung in Äthylacetat den hohen η_{sp}/c-Wert von 230 auf, das andere war schon während der Wärmepolymerisation mit Ultraschall bearbeitet worden, so daß seine Ketten zum Teil schon zerbrochen waren. Es zeigte daher für η_{sp}/c nur noch den Wert 135.

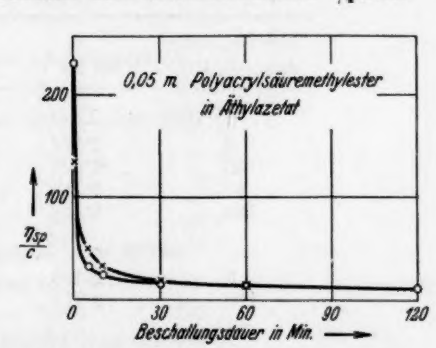


Abb. 2. Abbau verschieden polymerisierter Polyacrylsäuremethylester durch Ultraschall.

Die Abb. 2 gibt die Depolymerisationskurven der 0·05 mol. Lösungen in Äthylacetat wieder. Der Viscositätsabfall ist in den ersten Minuten außerordentlich stark, und man sieht, wie die langen Ketten in kürzester Zeit vom Ultraschall zerbrochen werden. Trotz der sehr verschiedenen Kettenlänge der beiden Ausgangssubstanzen (230 und 135 für η_{sp}/c) laufen die beiden Kurven auf nahezu denselben Wert für η_{sp}/c hinaus, d. h. die Ketten werden, gleichgültig wie lange sie ursprünglich waren, auf eine ganz bestimmte Länge reduziert

und dann vom Schall offenbar nicht mehr angegriffen, ein Ergebnis, das die weiteren Versuche mit Nitrocellulose und besonders mit Polystyrol noch bestätigen bzw. verallgemeinern werden.

3. Nitrocellulose.

Mit nativer Cellulose, die den Vorzug großer Polymereinheitlichkeit hätte, haben wir bisher keine Versuche ausgeführt, weil die Nitrocellulose durch ihre vielseitigere Löslichkeit und geringere Empfindlichkeit gegen Sauerstoff uns zunächst trotz ihrer geringeren Einheitlichkeit bessere Arbeitsbedingungen bot. Wir verwendeten eine Schießbaumwolle (I.G. Farben, Rottweil) von 13·23% Stickstoffgehalt, deren mittleres Molekulargewicht aus Zähigkeitsmessungen mit $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$ zu etwa 123000 gefunden wurde. In den meisten Fällen wurden Lösungen mit 0·25 g Substanz in 100 cm³ Lösung verwendet, deren Grundmolarität, in Übereinstimmung mit dem von Reitstötter[1]) für nicht ganz vollständig nitrierte Trinitrocellulose vorgeschlagenen Wert, gleich 0·0085 gesetzt wurde.

Tabelle 5. **Abbau von Schießbaumwolle in verschiedenen Lösungsmitteln durch Ultraschall.**

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	η_{sp}/c	η_{sp}/c in Prozent des Anfangswertes
0·0085 mol. Lösung in Aceton (beim Sdp.)			
0	2·324	156	100
30	2·225	144	92·4
90	2·218	143	91·7
120	2·218	143	91·7
0·0085 mol. Lösung in Äthylacetat			
0	2·593	187·4	100
120	2·315	154·7	82·5
0·00425 mol. Lösung in *n*-Propylacetat			
0	1·741	174·4	100
10	1·589	138·4	79·4
30	1·543	127·8	73·1
60	1·496	116·8	66·9
120	1·444	104·4	59·9
0·0085 mol. Lösung in *n*-Propylacetat			
0	2·983	233·2	100
10	2·579	185·8	79·3
30	2·362	160·2	68·7
60	2·254	147·5	63·2
120	2·119	131·6	56·4

[1]) J. Reitstötter, Kolloid-Z. 41 (1927) 362.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Beschallungs-dauer in Min.	η_r bei 20° C	η_{sp}/c	η_{sp}/c in Prozent des Anfangswertes
0'00425 mol. Lösung in *n*-Butylacetat			
0	1'790	185'9	100
20	1'508	119'5	61'1
40	1'461	108'5	55'5
60	1'425	100'0	51'1
120	1'383	90'1	46'1
180	1'360	84'7	45'6
0'0085 mol. Lösung in *n*-Butylacetat			
0	3'146	252'3	100
20	2'421	167'2	66'2
40	2'264	148'7	58'8
60	2'159	136'4	54'0
120	1'976	114'8	45'4
180	1'857	100'8	39'9
240	1'806	94'8	37'5
0'0085 mol. Lösung in *i*-Butylacetat			
0	2'850	217'6	100
10	2'372	161'4	74'3
30	2'200	143'5	66'0
60	2'069	125'7	57'8
120	1'905	106'4	49'0
0'0085 mol. Lösung in *i*-Amylacetat (55° C)			
0	2'819	214'0	100
10	2'351	158'9	74'2
20	2'230	144'7	67'5
40	2'077	126'7	59'2
60	1'998	117'4	54'9
120	1'868	102'1	47'7
180	1'773	90'9	42'5
240	1'709	83'5	39'0
0'0085 mol. Lösung in Äthylbenzoat			
0	2'995	210'0	100
10	2'400	164'6	78'3
30	2'163	136'9	65'1
60	1'929	109'2	52'0
120	1'791	93'1	44'3

Tabelle 5 gibt eine Versuchsreihe der Depolymerisation von Schießbaumwolle in verschiedenen Lösungsmitteln wieder. Die Versuchstemperatur war 70° C außer bei der *i*-Amylacetatlösung, die bei 55° C, und außer bei der Acetonlösung, die bei ihrem Siedepunkt (56° C) beschallt wurde. Die η_{sp}/c-Werte der dritten Spalte sind unmittelbar und ohne jede Korrektur aus den beobachteten η_r-Werten berechnet; sie sind je nach Lösungsmittel schon vor der Beschallung

stark voneinander verschieden und geben selbstverständlich nur ein relatives Maß für den Polymerisationsgrad der Substanz in ein und demselben Lösungsmittel. Um ihre Abnahme bei der Beschallung in den verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen zu können, sind in der vierten Spalte die η_{sp}/c-Werte in Prozenten ihres Wertes vor der Beschallung ausgedrückt. Diese Werte sind dann auch in die Abb. 3 eingezeichnet und für jedes Lösungsmittel durch eine ausgezogene Linie verbunden worden. Es ist noch zu bemerken, daß die Messungen mit Äthylbenzoat nur groben Vergleichswert haben, da sie mit einem fehlerhaften Viscosimeter durchgeführt worden sind.

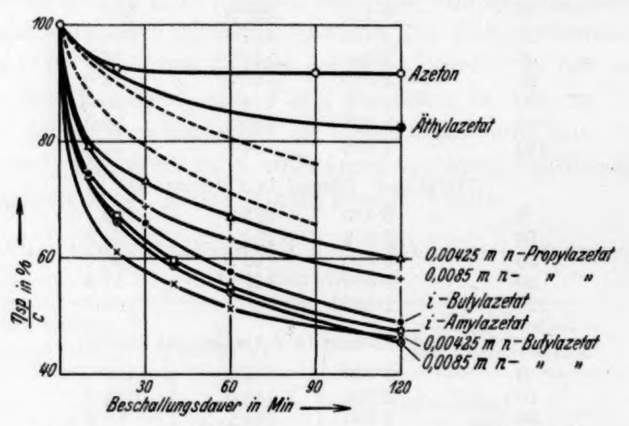


Abb. 3. **Abbau von Schießbaumwolle in verschiedenen Lösungsmitteln durch Ultraschall.**

Die Kurve für das Äthylbenzoat zeigt insgesamt den steilsten Abfall; sie schneidet jedoch die anderen Kurven. Um die Übersichtlichkeit der Figur nicht zu stören, wurde sie daher nicht eingezeichnet.

Die Verschiedenheit des Kurvenabfalles bei den verschiedenen Lösungsmitteln ist so groß, daß trotz der Unsicherheit der genauen Polymerisationsgrade an der verschieden starken Depolymerisation durch den Ultraschall kein Zweifel sein kann. Da man wohl am ehesten die innere Reibung des Lösungsmittels für die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalles verantwortlich machen wird, ist es von Interesse, die hier gefundene Abstufung mit der Viscositätsabstufung der verschiedenen Lösungsmittel zu vergleichen. Dies ist in Tabelle 6 geschehen, in der die Lösungsmittel in Spalte 1 nach steigender Viscosität η (Spalte 2) geordnet sind. In der dritten Spalte

ist der prozentuale Rückgang des η_{sp}/c-Wertes der 0·0085 mol. Lösung nach 2stündiger Beschallung eingetragen.

Tabelle 6. Vergleich zwischen Viscosität η des Lösungsmittels und Depolymerisation.

Lösungsmittel	$\eta \cdot 10^2$ bei 20° C	% Rückgang	$M_{\text{Anf.}}$	$M_{\text{End.}}$
Aceton	0·33	8·3		
Äthylacetat	0·46	17·5	122000	
n-Propylacetat	0·58	44	122000	
i-Butylacetat	0·69	51	121000	77500
n-Butylacetat	0·73	55	126000	
i-Amylacetat	0·90	52	125000	73500
Äthylbenzoat	2·2	56		

Man sieht, daß mit Ausnahme des Wertes für *i*-Amylacetat, der bei etwas niedrigerer Temperatur (55° C) gewonnen ist, der Parallelismus zwischen Viscosität und prozentualem Rückgang ein vollständiger ist. Man darf allerdings diesem Parallelismus nach diesem Einzelversuch keine allzu große Bedeutung beilegen, schon weil sich noch eine Reihe anderer Eigenschaften der angeführten Lösungsmittel in der gleichen Reihenfolge abstufen können[1]).

Um schließlich neben dem relativen Maß der Depolymerisation auch noch etwas über die absolute Zerkleinerung der Moleküle zu erfahren, haben wir wenigstens für einige Lösungen das Molekulargewicht der Schießbaumwolle durch systematische Verdünnung der Lösungen und Extrapolation des η_{sp}/c-Wertes auf die Konzentration 0 bestimmt. Zur Berechnung des Molekulargewichtes aus dem Grenzwert nach der STAUDINGERschen Formel setzten wir[2]): $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$. Die damit berechneten Molekulargewichte für die Ausgangslösungen finden sich unter $M_{\text{Anf.}}$ und diejenigen nach 2stündiger Beschallung unter $M_{\text{End.}}$ in den beiden

[1]) Neben der Viscositätsabstufung muß zur Erklärung der Ultraschallwirkung vor allem noch an die Abstufung der adiabatischen Kompressibilitäten gedacht werden. Diese sind aber für sämtliche oben genannten Essigester fast genau gleich groß (zwischen $79 \cdot 10^{-6}$ für Äthylacetat und $83 \cdot 10^{-6}$ für Amylacetat) und auch für Aceton nicht allzu verschieden ($87{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$). Für die starke Abstufung der Ultraschalldepolymerisation können diese geringen Unterschiede in der Kompressibilität nicht verantwortlich gemacht werden.

[2]) Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317. E. DREHER, Zur Chemie der Kunststoffe. München 1939, S. 18.

letzten Spalten der Tabelle 6. Man sieht, daß das Molekulargewicht durch 2stündige Beschallung von dem anfänglichen Durchschnittswert 123000 in den Fällen des stärksten Abbaues auf etwa 70000 bis 80000 herabfällt.

Außer dieser Depolymerisation als Hauptursache des Zähigkeitsrückganges ist jedoch auch noch eine leichte Thixotropie zu beobachten. Die Zähigkeit der Lösungen steigt nach der Beschallung beim Stehen über Nacht meist wieder etwas an. Am stärksten ist dieser Erholungseffekt bei der Acetonlösung, wo fast die ganze, an sich ziemlich kleine Zähigkeitserniedrigung (8%) nach einigen Stunden wieder verschwindet. Wahrscheinlich findet hier überhaupt keine Depolymerisation statt. Bei allen anderen Lösungsmitteln aber beträgt der Erholungseffekt nur einige Prozente des gesamten Zähigkeitsverlustes. Daß in diesen Fällen eine Abnahme der Moleküllänge eintritt, zeigen die Molekulargewichtsbestimmungen durch Extrapolation. Außerdem haben wir in mehreren Fällen das Lösungsmittel der beschallten Lösung im Vakuum abgedampft und die Substanz nachträglich in der gleichen Menge des Lösungsmittels wieder gelöst. Wäre der Viscositätsrückgang nur auf eine Beeinflussung der Lösungsstruktur zurückzuführen, so müßte sich nach dem Wiederlösen die ursprüngliche Viscosität vor der Beschallung ergeben. Das ist aber nicht der Fall; es stellt sich vielmehr wieder ziemlich genau die verminderte Viscosität nach der Beschallung ein.

Die Form der Kurven in Abb. 3 ist dieselbe wie diejenige in Abb. 1 und 2, d. h. sie zeigt, daß auch die Fadenmoleküle der Nitrocellulose nur bis zu einer gewissen Endlänge abgebaut und dann vom Ultraschall nicht mehr angegriffen werden. In Übereinstimmung damit steht es, daß Kollodiumlösungen, die von vornherein kürzere Moleküle besitzen, vom Ultraschall lange nicht so stark beeinflußt werden. Lösungen der verschiedensten Konzentrationen in Aceton erwiesen sich als völlig unbeeinflußbar. Für 0·25%ige Lösungen in *n*-Butylacetat und *i*-Amylacetat gibt Tabelle 7 einige Zahlwerte mit gleichen Bezeichnungen wie in Tabelle 5. Die Zahlwerte der letzten Spalte von Tabelle 7 liegen auf zwei Kurven, die in die Abb. 3 gestrichelt eingezeichnet sind. Die viel schwächere Wirkung des Ultraschalles auf die kürzeren Ketten entspricht ganz den Beobachtungen, die wir im vorigen Abschnitt bei den Polyacrylsäureestern gemacht haben, und wir werden dieselben Verhältnisse noch ausgeprägter beim Polystyrol finden, dem wir uns jetzt zuwenden.

Tabelle 7. Abbau von Collodium durch Ultraschall. Temp. 70° C.

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	η_{sp}/c	η_{sp}/c in Prozent des Anfangswertes
0·25%ige Lösung in *n*-Butylacetat			
0	1·795	93·5	100
30	1·693	81·5	87·2
60	1·642	75·5	80·7
90	1·608	71·5	76·5
0·25%ige Lösung in *i*-Amylacetat			
0	1·729	85·9	100
10	1·637	74·9	87·2
30	1·575	67·6	78·7
60	1·516	60·7	70·7
90	1·479	56·4	65·6

4. Polystyrol.

Durch 5 Monate langes Lagern von flüssigem Styrol bei Zimmertemperatur entstand allmählich ein fester Körper aus Polystyrol. Bei dieser Polymerisation in der Kälte bilden sich nach STAUDINGER[1]) lange unverzweigte Ketten. Das Polymerisat war schon in seinem äußeren Aussehen nicht einheitlich. Die Masse war im unteren Teil härter als oben. Durch Entnahme einiger Proben von verschiedenen Stellen dieses Polymerisates gewannen wir eine Reihe unfraktionierter Polystyrole von verschiedenem Durchschnittspolymerisationsgrad, die in Toluol bzw. Benzol aufgelöst und dem Ultraschall ausgesetzt wurden.

In Tabelle 8 sind vier Versuche mit toluolischen Lösungen nach fallendem Molekulargewicht der Polystyrole geordnet und zum Schluß ist noch ein Versuch mit einer benzolischen Lösung angehängt. Die angegebenen Molaritäten der Lösungen beziehen sich auf Grundmoleküle. Die η_{sp}/c-Werte der Polystyrole in Versuch 3 und 4 sind nach der ARRHENIUSschen Formel, diejenige in Versuch 1, 2 und 5 durch experimentelle Verdünnung extrapoliert worden (vgl. Abschnitt B 4). Zur Berechnung der Molekulargewichte wurde

$$K_m = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$$

gesetzt[2]). Thixotropie trat bei den Polystyrollösungen nicht nennenswert in Erscheinung.

---

[1]) Vgl. z. B. H. STAUDINGER, Kolloid-Z. **82** (1938) 131. [2]) Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317.

Tabelle 8. Abbau verschieden polymerisierter Polystyrole durch Ultraschall. Temperatur 70° C.

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	Molekulargewicht
1. 0·1 mol. Lösung in Toluol		
0	11·0	280000
10	3·351	82000
30	2·159	51000
70	1·729	40000
130	1·503	34000
190	1·435	32000
2. 0·05 mol. Lösung in Toluol		
0	2·234	144000
10	1·414	49500
30	1·291	38000
60	1·236	32000
120	1·191	28000
3. 0·0885 mol. Lösung in Toluol		
0	3·251	113000
5	2·357	81000
15	1·910	61000
30	1·726	50000
60	1·518	38000
120	1·408	32000
4. 0·1 mol. Lösung in Toluol		
0	2·582	80000
10	1·945	55000
30	1·693	43000
60	1·561	37000
120	1·478	31000
5. 0·05 mol. Lösung in Benzol		
0	2·351	148000
10	1·828	102000
30	1·639	80000
60	1·519	68000
120	1·361	53000

In Abb. 4 sind die gefundenen Molekulargewichte als Funktion der Beschallungszeit eingetragen. Man sieht an dieser Kurvenschar sehr deutlich, daß die Polystyrolmoleküle, unabhängig von ihrem anfänglich sehr verschiedenen Molekulargewicht, durch den Ultraschall im Laufe von 2 Stunden auf eine ganz bestimmte Molekülgröße (Molekulargewicht etwa 30000) zerrissen werden. Nur der Versuch 5, bei dem ein anderes Lösungsmittel (Benzol statt Toluol) verwendet worden ist, ergibt eine andere Kurvenform: das Molekulargewicht ist hier nach 2 Stunden 53000, nimmt aber in der

2. Stunde noch ungewöhnlich stark ab, und es hat den Anschein, als ob auch bei diesem Versuch dasselbe Endmolekulargewicht angestrebt und nur nicht ganz so rasch erreicht würde.

Dieses in allen bisherigen Figuren zum Ausdruck kommende Ergebnis, nämlich der sehr rasche Abbau langkettiger Moleküle und die Erreichung einer bestimmten Kettenlänge nach kurzer Zeit, die dann durch den Ultraschall nicht mehr weiter zerkleinert wird, kommt noch überzeugender in den drei folgenden mit großer Sorgfalt durchgeführten Versuchen mit fraktionierten Polystyrolen zum

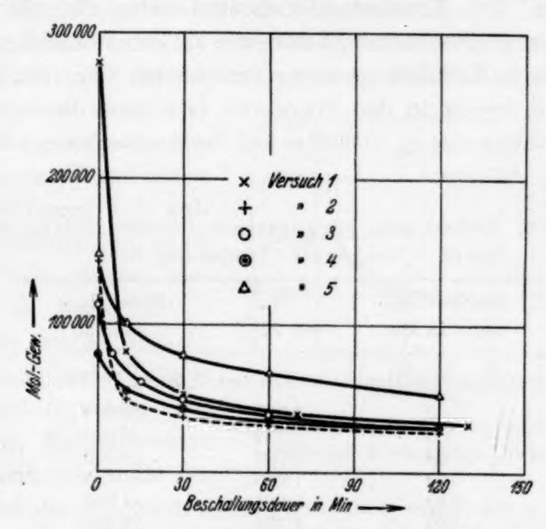


Abb. 4. Abbau verschieden polymerisierter Polystyrole durch Ultraschall.

Ausdruck. Für diese Versuche waren uns von Herrn Dr. G. V. Schulz (Freiburg i. Br.) freundlichst drei gut untersuchte Polystyrolfraktionen von verhältnismäßig großer Einheitlichkeit und geringer Verzweigung der Moleküle zur Verfügung gestellt worden.

Die erste dieser Fraktionen (Polystyrol I) war von G. V. Schulz (loc. cit.) osmometrisch und viscosimetrisch auf ihr Molekulargewicht untersucht worden. Dieses betrug, osmotisch gemessen, 850000, der Wert für lim η_{sp}/c war mit 131 angegeben. Darnach ist also für diese äußerst langkettige Substanz die K_m-Konstante mit $1{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$ einzusetzen. Das Molekulargewicht der zweiten Fraktion (Polystyrol II) war nur viscosimetrisch zu 350000 unter Verwendung von $K_m = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$

bestimmt worden; das Molekulargewicht der dritten Fraktion (Polystyrol III) war wieder osmotisch von G. V. SCHULZ zu 192000 bestimmt und die viscosimetrische Konstante zu $K_m = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$ berechnet worden.

Die Konzentrationen der Versuchslösungen sind nicht gleich groß gewählt worden; sie sind bei den sehr langkettigen Fraktionen niedriger, um keine allzu große Anfangsviscosität aufkommen zu lassen. Andererseits wird die Bestimmung der Endviscosität nach der Beschallung um so genauer, je größer die Konzentration der Lösungen ist. Die Konzentrationen sind daher für alle drei Substanzen in den meßtechnisch günstigsten Zwischenbereich gelegt worden, der je nach Kettenlänge etwas verschieden war. Die Molekulargewichte sind wieder in den viscoseren Lösungen durch Verdünnen und Extrapolation des η_{sp}/c-Wertes auf die Konzentration 0 gewonnen worden.

Tabelle 9. Abbau sehr langkettiger Polystyrolfraktionen durch Ultraschall. Temperatur 70° C.

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	Molekulargewicht
Polystyrolfraktion I; 0·0116 mol. Lösung in Toluol		
0	2·893	850000
5	1·282	131000
20	1·121	58500
60	1·086	43500
120	1·065	34500
180	1·052	28500
Polystyrolfraktion II; 0·0176 mol. Lösung in Toluol		
0	1·922	350000
5	1·269	105500
15	1·188	75000
25	1·140	57000
30	1·135	55000
60	1·107	45000
120	1·079	34000
Polystyrolfraktion III; 0·037 mol. Lösung in Toluol		
0	1·966	192000
5	1·502	101000
20	1·326	67000
60	1·215	44500
120	1·172	36300

Man sieht aus der Tabelle 9, wie außerordentlich rasch der Abbau der sehr langen Moleküle erfolgt. Schon nach 5 Minuten

ist das Molekulargewicht auf nahezu 100000 gesunken, gleichgültig wie groß es ursprünglich war, und sinkt dann für alle drei Präparate ungefähr in gleicher Weise langsam weiter ab bis auf einen Endwert von etwa 30000, der dann nicht mehr wesentlich unterschritten wird. Zur Veranschaulichung dient Abb. 5, in der die Molekulargewichte der drei Fraktionen als Funktion der Beschallungsdauer aufgetragen sind. Man muß sich die Kurven, die zwecks Raumersparnis am linken Rande nicht durchgezeichnet sind, für die Zeit zwischen 0 und 5 Minuten noch in sehr verschiedener Weise sehr steil ansteigend (Fraktion I bis zu 850000) denken.

Die relative Viscosität der 180 Minuten lang beschallten Lösung der Fraktion I ist für eine genaue Molekulargewichtsbestimmung bereits zu klein, insbesondere ist gerade die uns interessierende Frage eines weiteren Abbaues bei weiterer Beschallung nur noch schwierig mit einiger Genauigkeit zu beantworten. Die Lösung wurde deshalb durch Abdampfen des Toluols bei Zimmertemperatur auf eine höhere Konzentration gebracht und nochmals beschallt. Bei der Konzentration 0·0465 mol. ergab sie $\eta_r = 1{\cdot}242$ und $M = 33900$ (ohne Extrapolation). Weiteres einstündiges Beschallen bewirkte nur noch den geringen Abfall des Molekulargewichtes auf $M = 29000$.

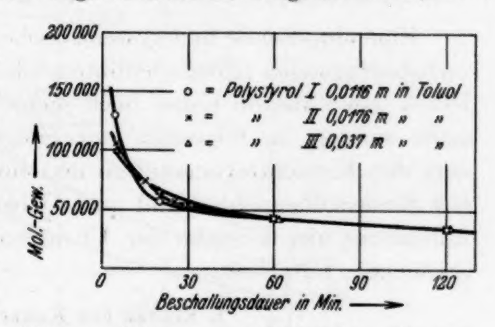


Abb. 5. Abbau von Polystyrolen sehr verschiedener Kettenlänge durch Ultraschall.

Das Hauptergebnis der bisher geschilderten Depolymerisationsversuche an Acrylsäureestern, Polyvinylacetat, Nitrocellulose und Polystyrol läßt sich dahin zusammenfassen, daß der Abbau polymerhomologer Makromoleküle durch Ultraschall um so kräftiger ist, je höher ihr viscosimetrisch bestimmtes Molekulargewicht ist, d. h. je längere Ketten sie ursprünglich bilden. Die Moleküle werden dabei durch Zerreißen der Hauptvalenzketten in kleinere Bruchstücke zerteilt, wobei der Abbau nur bis zu einer bestimmten Kettenlänge fortschreitet, unterhalb welcher die Moleküle durch Ultraschall nicht mehr angegriffen werden. Dieses Ergebnis entspricht ganz dem, was STAUDINGER, HEUER und DREHER beim mechanischen

Abbau der Nitrocellulose und des Polystyrols durch Vermahlen in der Kugelmühle bzw. durch Erzeugung großer Turbulenz früher gefunden hatten (vgl. Einleitung).

Es ist wahrscheinlich, daß sowohl die Abbaugeschwindigkeit als auch die Größe des Endmolekulargewichtes nicht nur von den äußeren Bedingungen, sondern auch vom Verzweigungsgrad der Moleküle abhängig ist. Die Untersuchung dieser Verhältnisse ist jedoch erst für eine spätere Arbeit in Aussicht genommen; im folgenden Abschnitt sind einige, uns besonders wichtig erscheinende äußere Versuchsbedingungen abgeändert worden.

E. Änderung der Versuchsbedingungen bei der Depolymerisation.

Eine eingehende und systematische Variierung der äußeren Versuchsbedingungen (Ultraschallintensität, Konzentration, Temperatur, Druck usw.) konnte bisher noch nicht vorgenommen werden. Vielmehr werden im folgenden nur einige vorläufige Beobachtungen über den Konzentrationseinfluß und einige sehr sorgfältige Versuche mit Sauerstoffausschluß und unter Überdruck, die uns zunächst zur Aufklärung der Ursache der Ultraschallwirkung besonders wichtig erschienen, mitgeteilt.

1. Einfluß der Konzentration.

Eine systematische Änderung der Konzentration der Lösungen ist vorläufig nur in engem Rahmen erfolgt. Um nämlich rasch und bequem messen zu können, muß man die Konzentration von vornherein so wählen, daß man vor der Beschallung keine allzu hohen, nach der Beschallung keine allzu niedrigen relativen Viscositäten erhält, was natürlich nur in einem engen Konzentrationsbereich zutrifft. Um einen größeren Konzentrationsbereich zu bestreichen, muß man die Lösungen vor der Viscositätsbestimmung je nachdem verdünnen oder durch Eindampfen konzentrieren, was etwas umständlich und deshalb in größerem Umfang erst für eine spätere Untersuchung vorgesehen ist.

Wir teilen hier zunächst einige Versuche mit ziemlich kurzen Polystyrolmolekülen (Molekulargewicht 61000) mit, bei denen sich die Viscositätsabnahme in engeren Grenzen hielt und die Konzentration deshalb, wenigstens in einem gewissen Bereich, leicht geändert werden konnte. Diese Versuche ergaben eine Abnahme der Ultraschallwirkung mit wachsender Konzentration, wie aus der

Abb. 6 entnommen werden kann. Hierin sind die η_{sp}/c-Werte (ohne Extrapolation oder Umrechnung) in Prozenten ihres Anfangswertes als Funktion der Beschallungsdauer mit verschiedenen Konzentrationen als Parameter eingetragen. Die zugehörigen Meßwerte sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Wie man sieht, ändert die 0·25 mol. Lösung ihre Zähigkeit nur noch sehr wenig, obgleich die Moleküle immerhin noch so groß sind, daß sie in einer zehnmal so verdünnten Lösung noch bis beinahe auf das halbe Molekulargewicht abgebaut werden. Vollständig unangreifbar werden die Lösungen, wie wir öfters beobachtet haben,

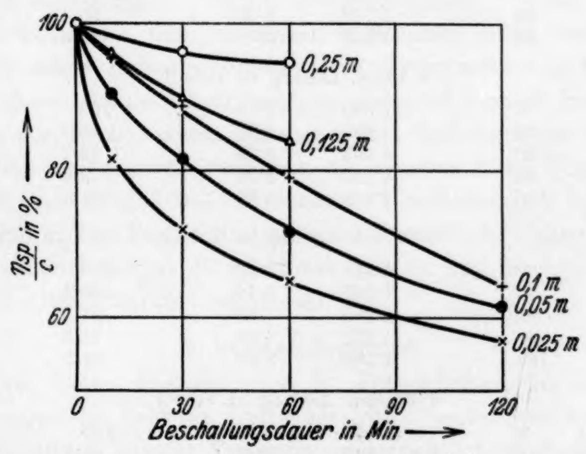


Abb. 6. Abbau von Polystyrol verschiedener Konzentration in Toluol durch Ultraschall.

wenn ihre Konzentration so groß ist, daß sie Pasten oder Gallerten bilden. Ein Polystyrol vom Molekulargewicht 280000 wird z. B. in 0·1 mol. Lösung in Toluol noch bis auf das Molekulargewicht 32000 abgebaut. Eine 1 mol. Lösung derselben Substanz ist eine zähe Gallerte, an der auch nach 2stündiger heftigster Beschallung keine Veränderungen gefunden werden konnten; eine 0·5 mol. Lösung zeigte nach 3stündiger intensiver Beschallung in einem Viscosimeter mit großer Kapillarweite einen Rückgang der Ausflußzeiten von 21 auf 6 Minuten, während die Ausflußzeit für reines Toluol im selben Viscosimeter nur 16 Sekunden betrug. Pasten von Polystyrol und Polyacrylsäureestern, die sich wegen zu großer Kettenlänge in verschiedenen Lösungsmitteln nicht mehr lösten, konnten im allgemeinen

Tabelle 10. Abbau von Polystyrol verschiedener Konzentration in Toluol durch Ultraschall. Temperatur 70° C.

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	η_{sp}/c	η_{sp}/c in Prozent des Anfangswertes
	0·25 mol. Lösung in Toluol		
0	3·211	8·84	100
30	3·123	8·50	96·3
60	3·088	8·36	94·7
	0·125 mol. Lösung in Toluol		
0	1·858	6·88	100
10	1·830	6·48	96·1
30	1·779	6·20	90·1
60	1·722	5·78	84·0
	0·1 mol. Lösung in Toluol		
0	1·668	6·68	100
10	1·638	6·38	95·5
30	1·593	5·93	88·7
60	1·528	5·28	79·0
120	1·430	4·30	64·3
	0·05 mol. Lösung in Toluol		
0	1·319	6·38	100
10	1·288	5·76	90·3
30	1·260	5·60	81·5
60	1·228	4·56	71·5
120	1·196	3·92	61·5
	0·025 mol. Lösung in Toluol		
0	1·153	6·12	100
10	1·125	5·00	81·6
30	1·110	4·40	71·9
60	1·099	3·96	64·7
120	1·087	3·48	56·8

auch durch heftigste Beschallung nicht in Lösung gezwungen werden. Nur eine kalt polymerisierte, sehr zähe und klebrige Polystyrolpaste, von der sich etwa 70% freiwillig in Toluol lösten, bildete ein Übergangsglied zu den Lösungen. Der unlösliche Rest quoll mit Toluol im Laufe einiger Wochen langsam auf, und diese gequollene Masse ließ sich nach einstündiger starker Beschallung zum größten Teil in Lösung bringen.

Als Ergebnis dieser vorläufigen Versuche können wir also zusammenfassen, daß die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalles mit wachsender Konzentration stark nachläßt und beim Übergang zu Gallerten überhaupt aufhört. Man darf dieses Ergebnis jedoch nicht auf sehr verdünnte Lösungen ausdehnen. Ein

Blick auf die Abb. 3 zeigt vielmehr, daß der Abbau von 0·00425 mol. Schießbaumwolle in *n*-Propylacetat langsamer vor sich geht als in einer doppelt so starken Lösung. Auch in *n*-Butylacetat ist der Abbau nach 2 Stunden annähernd gleich groß für 0·00425 mol. und für 0·0085 mol. Lösung. Es ist also durchaus möglich, daß in sehr großen Verdünnungen die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalles wieder geringer wird und daß bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum des Abbaues auftritt[1]), ähnlich wie dies für Gelatine, Gummiarabicum und Agar-Agarlösungen von E. Thieme (loc. cit.) gefunden worden ist. Zur Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen im Gange.

Nebenbei kann man in diesen Versuchen einen weiteren Beweis dafür sehen, daß die Ultraschalldepolymerisation nicht als Verkrakung durch lokale Überhitzungen gedeutet werden kann. Denn gerade in den hochviscosen Lösungen und Gallerten, die den Schall sehr kräftig absorbieren, entstehen am ehesten hohe Temperaturen und auch die Möglichkeit zu lokalen Überhitzungen ist mangels Konvektion in den Pasten und an ihren Grenzflächen ganz besonders groß. Trotzdem zeigen gerade diese Pasten und hochviscosen Lösungen im Ultraschallfeld keinen Abbau.

2. Sauerstoffausschluß.

Da bei Ultraschallversuchen in Flüssigkeiten im allgemeinen Aktivierungen des gelösten Luftsauerstoffes beobachtet werden, war es wichtig, einige unserer Versuche unter peinlichem Ausschluß von freiem Sauerstoff zu wiederholen, um festzustellen, ob die Moleküle wirklich primär durch die Ultraschallschwingungen und nicht etwa sekundär durch aktivierten Sauerstoff abgebaut werden. Wir führten deshalb eine Reihe von Versuchen in Stickstoffatmosphäre durch, wobei uns der von der Firma Osram (Berlin) gelieferte Bombenstickstoff mit weniger als 0·0001% Sauerstoffgehalt zur Verfügung stand. Mit diesem Stickstoff war es möglich, den Sauerstoff so vollständig zu verdrängen, daß die Zahl der im ganzen Versuchsraum vorhandenen Sauerstoffmoleküle gegen die Zahl der gleichzeitig vor-

[1]) Interessant ist hier ein Vergleich mit den Versuchen in Abschnitt D 4. Wie die Abb. 4 und 5 zeigen, ist der Konzentrationseinfluß in den dort verwendeten Polystyrollösungen schon im Konzentrationsbereich 0·01 bis 0·1 mol. fast völlig verschwunden: der Abbau strebt immer dem gleichen Molekulargewicht zu. Es scheint, daß wir uns bei diesen Lösungen schon im Gebiet maximalen und daher wenig konzentrationsabhängigen Abbaues befinden.

handenen Makromoleküle sicher klein war und also ein Abbau durch Sauerstoff sicher nicht mehr zu befürchten war.

Einige Versuche, bei denen der Sauerstoff durch sehr langes Durchleiten des reinen Stickstoffes durch die Lösungen oder durch häufiges Leersaugen und Wiederfüllen mit reinem Stickstoff oder durch häufiges Einfüllen von Stickstoff unter 5 Atm. Überdruck mit nachfolgendem Abblasen vor der Behandlung mit Ultraschall verdrängt war, ergaben in allen Fällen genau die gleiche Depolymerisation unter Stickstoff- wie unter Luftatmosphäre. Um jedoch ganz sicher zu gehen, haben wir das in Abb. 7 aufgezeichnete Spezialgefäß angefertigt, mit dem es möglich war, sowohl die Lösungen im Stickstoffstrom auszukochen, als auch das Lösungsmittel erst für sich im Stickstoffstrom auszukochen und dann erst unter Stickstoff mit dem zu lösenden Polymerisat zu beschicken und zu beschallen.

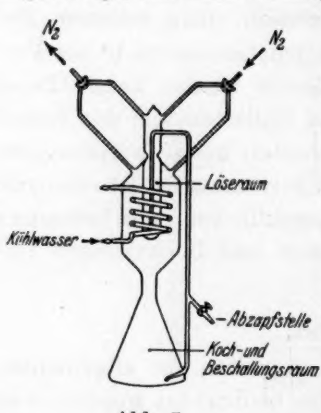


Abb. 7.

Das Hauptgefäß, in dessen oberem Teil sich eine Kühlschlange zur Kondensation der Dämpfe bei längerem Auskochen befand, hatte einen Gesamtinhalt von ungefähr 800 cm³. Es war oben durch ein reagenzglasartiges kleines Gefäß, den „Löseraum" abgeschlossen, in das die zu lösende Substanz von oben her eingefüllt wurde, worauf die obere Öffnung zugeschmolzen wurde. Nachdem durch 20- bis 30maliges Wechseln der Hahnstellungen und tagelanges Durchströmen des Stickstoffes sämtliche Leitungen und Räume von Luft befreit waren, wurde das reine Lösungsmittel, das sich im „Koch- und Beschallungsraum" befand, 3 Stunden lang im Stickstoffstrom, der über den Löseraum und die lange Verbindungsröhre auf den Boden des Koch- und Beschallungsraumes geleitet wurde, ausgekocht. Hierauf wurde das Lösungsmittel durch geeignetes Drehen der beiden Dreiweghahnen (ganz oben in der Abbildung) in den Löseraum gedrückt. Dort sorgte durchperlender Stickstoff für rasches Lösen, worauf die Lösung wieder in den Beschallungsraum zurückgedrückt und beschallt wurde. An der „Abzapfstelle" konnten geeignete Proben zur Zähigkeitsmessung und Konzentrationsbestimmung vor und nach der Beschallung entnommen werden. Gelegentlich wurde im gleichen

Gefäß die Lösung selbst im Stickstoffstrom unter Einschaltung des Rückflußkühlers vor der Beschallung ausgekocht.

Es wurden eine Reihe von Versuchen mit verschieden konzentrierten Lösungen von Polystyrol in Benzol und Toluol und von Schießbaumwolle in *n*-Butylacetat nach den verschiedenen geschilderten Methoden durchgeführt. Auf eine zahlenmäßige Wiedergabe dieser Versuche kann verzichtet werden, da sie nichts Neues bringen würde. Sämtliche Messungen ergaben vielmehr übereinstimmend, daß der Depolymerisationsvorgang genau gleich war, gleichgültig ob in reinster Stickstoff-, in Luft- oder in reiner Sauerstoffatmosphäre gearbeitet wurde. Der Sauerstoffausschluß ist also gänzlich ohne Einfluß auf den Depolymerisationsvorgang.

3. Druckversuche.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist für die gewöhnlichen Dispergierungsvorgänge nach Bondy und Söllner die Kavitation (Hohlraumbildung) als Hauptursache zu betrachten, und nicht die Schallschwingungen selbst. Diese Kavitation, die auf das kurzzeitige Auftreten negativer Drucke in der schwingenden Flüssigkeit zurückzuführen ist, kann durch Anwendung von mindestens 2 Atm. Überdruck vollständig unterdrückt werden.

Um nun festzustellen, ob das Zerreißen der Makromoleküle durch die Ultraschallschwingungen selbst bedingt ist, oder ob hierfür ebenfalls die Kavitation verantwortlich gemacht werden muß, haben wir einige Versuche unter erhöhtem Druck in einer Berthelot-Bombe aus V2A-Stahl ausgeführt. Obwohl die Wandstärke der Bombe (etwa $^1/_2$ cm) mit einem ganzzahligen Vielfachen der halben Schallwellenlänge im Stahl auch nicht annähernd übereinstimmte, drang der Ultraschall mit überraschender Intensität ins Innere ein, so daß auch in der Bombe ein kräftiger Flüssigkeitssprudel erzeugt werden konnte und die Depolymerisation unter gewöhnlichem Druck nur wenig langsamer vor sich ging als im Erlenmeyer-Kolben, dessen Boden ja auch nicht auf eine halbe Wellenlänge abgestimmt war. Die zu beschallenden Lösungen wurden unmittelbar in die gereinigte Bombe eingefüllt. Zur Erzeugung des Überdruckes diente entweder Bombensauerstoff oder in einigen Versuchen nach vorherigem gründlichem Ausspülen reinster Bombenstickstoff (Osram). Die Temperatur der Lösungen betrug während der Beschallung ungefähr 65° C.

In Abb. 8 sind einige Versuche mit Schießbaumwolle in *n*-Butylacetat bei offenem Gefäß (0 atü), bei 5 Atm. Überdruck unter reinstem Stickstoff und bei 8 Atm. Überdruck unter reinem Sauerstoff aufgezeichnet. Die Ordinaten sind wieder η_{sp}/c-Werte ohne jede Korrektur, die Abszissen geben die Dauer der Schalleinwirkung an. Abb. 9 enthält ganz entsprechende Versuchsergebnisse für Polystyrol vom Molekulargewicht 140000 in Toluol. Ein ähnliches Ergebnis lieferte dasselbe Polystyrol zu 0·05 mol. in Benzol gelöst. In den Versuchen mit 8 atü wurde der Druck nach einstündiger Beschallung abgelassen und die Flüssigkeit in der Bombe unter Atmosphärendruck noch etwas weiter beschallt.

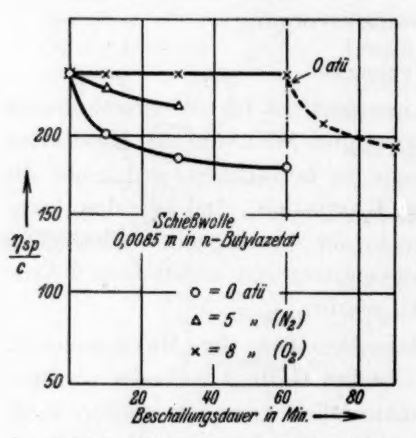


Abb. 8. Abbau von Schießwolle unter Druck.

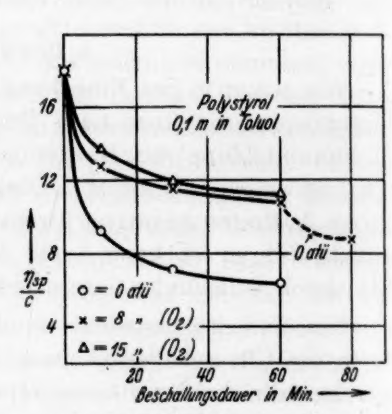


Abb. 9. Abbau von Polystyrol unter Druck.

Das Ergebnis dieser Versuche ist überraschend. Einerseits nämlich ist der Druck tatsächlich von Einfluß sowohl auf die Depolymerisationsgeschwindigkeit als auch auf die schließlich erreichbare Molekülgröße, andererseits kann dieser Druckeinfluß jedoch nicht auf der Kavitationsvermeidung beruhen. Die Kavitation ist bei 5 atü bereits sicher beseitigt, während in den vorliegenden Versuchen sich darüber hinaus bei höheren Drucken noch ein Einfluß geltend macht. Es zeigt sich also, daß der Druck einen unmittelbaren Einfluß auf den Depolymerisationsvorgang hat, der mit der Kavitationsvermeidung nichts zu tun hat[1]).

[1]) Daß etwa die Schallübertragungsverhältnisse in der gespannten Bombe andere wären als in der leeren, kommt bei den relativ zur Materialstärke kleinen Drucken wohl nicht in Frage.

Die Depolymerisation der Nitrocellulose konnte durch 8 atü Druck sogar vollständig unterbunden werden, während sie bei Ablassen des Druckes sofort kräftig einsetzte. Die Depolymerisation des Polystyrols dagegen wurde bei 15 atü nur nicht mehr zu so kurzen Ketten getrieben wie unter normalem Druck; eine Depolymerisation fand aber auch bei 15 atü Druck noch statt. Beide Substanzen sind allerdings verhältnismäßig kurzkettig, ihr Abbau ist daher auch bei gewöhnlichem Druck nicht besonders groß. Um einen extremeren Fall zu untersuchen, wurde noch die besonders langkettige Polystyrolfraktion I vom Molekulargewicht 850000 unter 15 atü Luft behandelt. Das Ergebnis ist in Abb. 10 dargestellt, und zwar unter Verwendung der durch Verdünnung und Extrapolation gewonnenen Molekulargewichte. Die zugehörigen Versuchsdaten sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Nach 2stündiger Beschallung wurde der Druck abgelassen und die Lösung im gleichen Gefäß noch 2 Stunden lang unter normalem Druck weiterbeschallt.

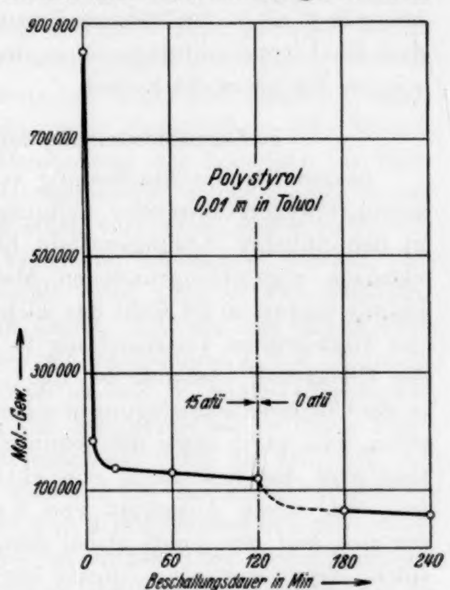


Abb. 10. Abbau von Polystyrol unter Druck.

Tabelle 11. Abbau eines langkettigen Polystyrols unter 15 atü Druck. Temperatur 65° C.

Beschallungsdauer in Min.	η_r bei 20° C	Molekulargewicht
0·0116 mol. Lösung in Toluol		
0	2·893	850000
5·5	1·306	184000
20	1·243	139000
60	1·215	131000
120	1·197	121000
Weiterbeschallung ohne Druck		
180	1·100	64000
240	1·086	55500

Aus diesem Versuch geht deutlich hervor, daß der Ultraschall auch unter erhöhtem Druck und bei völliger Ausschaltung der Kavitation die langen Ketten außerordentlich rasch zerbricht; nur die kürzeren Ketten scheinen unter höherem Druck beständiger zu sein, und die endgültig erreichbare Kettenlänge liegt bei höheren Werten. Sobald der Druck abgelassen wird, werden die vorher nicht mehr angreifbaren Moleküle weiter abgebaut und streben einem neuen etwas niedrigeren Endwert zu. Daß dieser immer noch wesentlich höher liegt als in den früheren Versuchen (vgl. Abb. 5) liegt nur daran, daß die Ultraschallintensität in der Stahlbombe nicht so groß ist, wie im ERLENMEYER-Kolben.

F. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Setzen wir die Anschauung von STAUDINGER, nach der Polystyrol, Polyacrylsäureester, Celluloseester in hochverdünnter Lösung in den üblichen Lösungsmitteln bis zu den freien, durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Makromolekülen zerteilt sind, als richtig voraus, so ist wohl das wichtigste und allgemeinste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung in der Feststellung zu sehen, daß der Ultraschall imstande ist, die $C-C$-Bindung zu lösen, und daß es die Ultraschallschwingungen selbst sind, die diese Wirkung hervorrufen und nicht etwa die sekundären Erscheinungen der Kavitation oder des Auftretens von aktivem Sauerstoff im Ultraschallfeld, was durch Ausschluß von Kavitation und von Sauerstoff je für sich und zusammen sicher festgestellt werden konnte. Ebenso spielt Depolymerisation durch Verkrackung infolge lokaler Überhitzungen im Ultraschallfeld keine Rolle, was aus den Versuchen, bei denen die Wärme polymerisierend, der Ultraschall dagegen depolymerisierend wirkte, und ferner aus der Unangreifbarkeit hochviscoser Lösungen und Gallerten mit Sicherheit hervorgeht.

Hervorzuheben ist weiterhin die Beobachtung, daß für das Zerreißen der Hauptvalenzen die Fadenform der Moleküle von ausschlaggebender Bedeutung ist. Bei den linearen Molekülkolloiden des Polystyrols, der Polyacrylsäureester, des Polyvinylacetats, der Nitrocellulose und des Kautschuks nimmt die Viscosität durch Beschallung ganz enorm ab; η_{sp} sinkt um Größenordnungen. Thixotropie spielt dabei entweder gar keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Bei den mehr kugelig oder micellar gebauten Kolloiden der Gelatine-, Stärke-, Gummiarabicum- und Seifelösungen dagegen ist

die an sich viel geringere Viscositätsabnahme durch Beschallung zu einem beträchtlichen Teil, bei einigen sogar wahrscheinlich ganz, auf Thixotropie und Schallwärme zurückzuführen. Wir können daher nur bei den ausgesprochen fadenförmigen Molekülkolloiden mit einiger Sicherheit auf ein Zerreißen von Hauptvalenzen schließen.

Die dritte hervorzuhebende Feststellung ist die, daß die Fadenmoleküle um so leichter bzw. rascher vom Ultraschall zerrissen werden je länger sie sind. Extrem lange Ketten werden extrem rasch abgebaut, sehr kurze Ketten unterhalb einer gewissen Grenzkettenlänge, die von den äußeren Bedingungen abhängig ist, werden dagegen vom Ultraschall höchstens nur noch sehr langsam, wahrscheinlich sogar überhaupt nicht mehr angegriffen. Die Makromoleküle streben also bei der Beschallung der Lösungen im Endzustand nicht dem monomeren Grundmolekül, sondern einer immer noch hochpolymeren, wenn auch stark verkürzten Kette zu[1]).

Weiter konnte in einigen Versuchen beobachtet werden, daß unter erhöhtem Druck die Moleküle nicht ganz so weit abgebaut werden, wie unter gewöhnlichem Druck, daß also die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalles mit wachsendem Druck abnimmt.

Der Einfluß der Konzentration ist erst in wenigen Versuchen erforscht worden. Dabei nahm die Depolymerisation eines Polystyrols in Toluol im Konzentrationsbereich 0·025 bis 0·25 mol. mit wachsender Konzentration ab, während der Konzentrationseinfluß bei Versuchen mit Schießbaumwolle in *n*-Butylacetat in einem etwas niedrigeren Konzentrationsbereich im umgekehrten Sinne gefunden wurde. Möglicherweise herrschen hier ähnliche Verhältnisse, wie sie von Thieme für Gelatine, Agar-Agar und Gummi arabicum gefunden worden sind, d. h. daß bei sehr verdünnten Lösungen eine Zunahme, bei konzentrierteren dagegen eine Abnahme der Ultraschalldepolymerisation mit wachsender Konzentration besteht, und daß dazwischen ein Maximum liegt. Dies konnte jedoch für unsere Substanzen bisher noch nicht näher untersucht werden; insbesondere konnte ein Maximum noch nicht aufgefunden werden.

---

[1]) Wir haben diese Folgerung vorläufig nur auf Grund einer qualitativen Betrachtung der Abbaukurven gezogen. Dies ist noch keineswegs einwandfrei, da die Zahl der Moleküle durch die ständigen Teilungen immer mehr zunimmt, und man deshalb schon rein statistische Gründe für das allmähliche Nachlassen der makroskopischen Schallwirkung ins Feld führen kann. Für einen genaueren Beweis der obigen Behauptung ist eine kinetische Analyse der Abbaukurven erforderlich, die demnächst in einer gesonderten Mitteilung veröffentlicht werden soll.

Dagegen ist in vielen Versuchen beobachtet worden, daß die Ultraschallwirkung bei sehr hohen Konzentrationen, wo die Lösungen allmählich zu Pasten werden, die Ultraschallwirkung wesentlich schwächer wird oder ganz aufhört. Trotz dieser Unmöglichkeit, Pasten durch Ultraschall abzubauen, ist es andererseits doch möglich, ihre Bildung bei der Wärmepolymerisation durch Ultraschall zu verhindern.

Schließlich ist wenigstens an einer Substanz (Schießbaumwolle) in sieben verschiedenen Lösungsmitteln ein Parallelimsus zwischen Abbau und Viscosität des Lösungsmittels gefunden worden.

Praktische Bedeutung können die Ergebnisse überall da erlangen, wo es auf eine dosierbare Verkürzung von langen Fadenmolekülen ankommt. Dies ist z. B. bei den Spinnlösungen der Kunstseide und beim Mastizierungsprozeß des Kautschuks der Fall, wobei allerdings bisher nicht untersucht worden ist, ob der Ultraschall in den hochviscosen Lösungen der Praxis noch genügend wirksam ist.

Man könnte als weitere praktische Anwendung an die Möglichkeit denken, polydisperse Lösungen durch Abbau in polymereinheitliche zu verwandeln. Da ja die langen Moleküle rascher abgebaut und die Moleküle einer gewissen Endlänge nicht mehr angegriffen werden, so könnte man schließen, daß die Endlösungen, wenn sie nur genügend lange beschallt worden sind, hochgradig einheitlich sein müßten. Dieser Schluß ist jedoch keineswegs zwingend. Da wir bisher noch keine Verteilungsfunktion der Moleküllängen in den beschallten Lösungen aufgenommen haben, können wir auch nur aussagen, daß bei Erreichung eines gewissen Durchschnittspolymerisationsgrades die Ultraschallwirkung aufhört. Für dieses Aufhören braucht nicht die Länge des einzelnen Moleküls maßgebend zu sein, sondern es kann dafür ebensogut der Gesamtzustand der Lösung ausschlaggebend sein. Wir werden im nächsten Abschnitt einen Deutungsversuch kennen lernen, bei dem das letztere angenommen werden wird. Die Frage nach der Polymereinheitlichkeit der beschallten Lösungen muß noch experimentell untersucht werden.

G. Molekulartheoretischer Deutungsversuch.

Um zu einer Deutung der Versuchsergebnisse zu kommen, gehen wir von der Tatsache aus, daß der Abbau eine unmittelbare Wirkung der Ultraschallschwingungen selbst ist und nicht eine Wirkung sekundärer Effekte (Kavitation, aktiver Sauerstoff, Erwärmung). Kommt also die Depolymerisation durch eine reine Flüssig-

keitsbewegung zustande, so müssen wir in erster Linie auf Reibungskräfte achten, die dabei frei werden können. Wir versuchen daher, den Abbau als ein „Zerreiben“ der Moleküle zu verstehen, und es wird sich zeigen, daß wir mit dieser nächstliegenden Grundvorstellung die Ergebnisse im großen ganzen ohne weitere Zusatzannahme erklären können.

Eine rechnerische Verfolgung dieses Grundgedankens, über die demnächst ausführlicher berichtet werden soll, ergibt folgendes: Bei einer Ultraschallintensität von 10 W/cm^2, wie sie bei unseren Versuchen zur Anwendung kam, schwingen die Flüssigkeitsteilchen der verwendeten Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeitsamplitude von etwa 40 cm/sec. Wenn die gelösten Teilchen die Schwingungsbewegungen des Lösungsmittels nicht mitmachen würden, so würden durch diese Bewegungen bereits an mäßig langen Fadenmolekülen, z. B. an Polystyrolmolekülen vom Polymerisationsgrad 1000, Stokessche Reibungskräfte von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} Dyn angreifen, die zur Lösung einer $C-C$-Bindung gut ausreichen. Nun werden aber, eben infolge der großen Reibungskoeffizienten zwischen Flüssigkeit und Fadenmolekülen die letzteren, wenigstens solange sie unbehindert beweglich sind, von der schwingenden Flüssigkeit fast vollständig mitgeschwemmt. Dadurch werden die Reibungskräfte, für die es natürlich nur auf die Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen und Medium ankommt, sehr viel kleiner. Die Rechnung ergibt z. B. für das obengenannte Polystyrolmolekül, daß die Reibungskraft bei frei mitschwingendem Molekül nur etwa das 10^{-6}fache derjenigen bei festgehaltenem Molekül beträgt. Eine Spaltung der Moleküle durch Stokessche Reibungskräfte ist unter diesen Umständen nicht möglich.

Nun ist es aber eine bekannte Tatsache[1]), daß die Teilchen schon in ziemlich großer Verdünnung nicht mehr frei beweglich sind, sondern sich gegenseitig behindern, und daß sie außerdem eine gewisse Menge des Lösungsmittels immobilisieren. Man braucht nur auf die Neigung zur Gelbildung oder auf die räumlichen Verhältnisse (in einer 0·01 mol. Lösung von Polystyrol der Kettenlänge 1 μ sind z. B. in einem Würfel von 1 μ^3 1000 Fäden von der Länge der Würfelkante enthalten) hinzuweisen, um sofort einzusehen, daß sich die Moleküle schon bei sehr kleiner Konzentration ineinander verwickeln müssen.

[1]) Vgl. z. B. Staudinger, Buch S. 123ff. oder F. Eirich und H. Mark, Erg. exakt. Naturwiss. 15 (1936) 1.

Staudinger nennt die Lösungen des Konzentrationszwischengebiets, in dem sich die Moleküle einerseits bereits behindern, in dem andererseits aber noch nicht der Gelzustand eintritt, „Gellösungen“. Gerade dieses Konzentrationsgebiet erscheint nun für Ultraschalldepolymerisationen besonders günstig. Denn es wird sich in ihm ein lockeres, ständig wechselndes Netz der Moleküle bilden, dessen engere Maschen sich mit immobilisiertem Lösungsmittel füllen. Sobald sich aber, wenn auch nur stellenweise und vorübergehend, kompaktere Aggregate bilden, werden diese infolge ihrer Trägheit von der Flüssigkeit nicht mehr mitgeschwemmt, wie man leicht ausrechnen kann, und wie es auch der Anschauung plausibel erscheint. Die engeren Maschen wirken auf das ganze Netz bremsend und verhindern es am Mitschwingen, so daß die Flüssigkeitsbewegungen der Schallwelle sich vorwiegend in den weiteren Maschen vollziehen müssen und dabei zur vollen Auswirkung ihrer Reibungskräfte gegen die verklemmten Moleküle kommen können.

Die ganze Wirkung muß jedoch wieder aufhören, wenn man zu höheren Konzentrationen und zum Gelzustand übergeht. Während nämlich im bisher betrachteten Fall der Schall zum überwiegenden Teil von der stärker kompressiblen freien Flüssigkeit der weiten Maschen getragen wird und die viel weniger kompressiblen Moleküle bzw. Molekülaggregate mit solvatisiertem und immobilisiertem Lösungsmittel praktisch keine Druckschwankungen übertragen, kommen bei höheren Konzentrationen allmählich alle Lösungsmittelmoleküle in den Immobilisierungsbereich der gelösten Moleküle. Die Masse wird hinsichtlich ihrer Kompressibilität wieder einheitlicher, erhält außerdem Scherelastizität, und der Schall breitet sich gleichmäßig durch die ganze Masse aus; die Relativbewegungen des Lösungsmittels gegen die gelösten Teilchen kommen in Wegfall, und damit verschwinden auch die depolymerisierenden Reibungskräfte.

Versuchen wir nun, diese hier nur ganz kurz skizzierten Vorstellungen auf unsere Versuchsergebnisse anzuwenden. Zunächst ist es darnach ohne weiteres verständlich, daß der Ultraschall gerade die fadenförmigen Moleküle ganz besonders stark abzubauen vermag; denn nur die Fadenform[1]) ermöglicht es, die Reibungskräfte

[1]) Dagegen ist es nach unserer Anschauung nicht notwendig, die gelösten Fadenmoleküle als starre Stäbe aufzufassen. Unsere Betrachtungen sind von einer speziellen Annahme über die Starrheit der Moleküle unabhängig und gelten genau so für geknäuelte und in ihrer Form leicht veränderliche Gebilde. Wir können

an den einzelnen Grundmolekülen so aufzusummieren, daß an einzelnen $C-C$-Bindungen sehr große Zugkräfte wirksam werden; je mehr sich das Molekül kompakteren Formen nähert, um so geringer werden die Reibungs- und um so größer werden die Bindungskräfte.

Ebenso ist es leicht verständlich, daß die Depolymerisation um so rascher und ausgeprägter stattfindet, je länger die Fadenmoleküle sind; denn die Reibungskraft nimmt an einem Fadenmolekül proportional mit der Länge zu, während die einzelne $C-C$-Bindung, wie das Einzelglied einer Kette, immer gleich stark bleibt. Auch ist es einleuchtend, daß die Depolymerisation bei einer gewissen unteren Grenze der Kettenlänge aufhört, nämlich dann, wenn die Festigkeit des einzelnen Kettengliedes groß genug ist, um der bei kürzeren Ketten immer geringer werdenden Zugkraft der Reibung standzuhalten. Die Rechnung wird für Polystyrol sogar die richtige Größenordnung der Grenzkettenlänge liefern.

Leider ist die Konzentrationsabhängigkeit an unseren Substanzen noch nicht genügend untersucht, um die Folgerung der Theorie zu prüfen, daß die Depolymerisation nur in dem Konzentrationsbereich der Gellösungen auftritt. Immerhin ist die merkwürdige Tatsache, daß Pasten oder Gele vom Ultraschall nicht angegriffen werden, im besten Einklang mit der Theorie. Daß auch im hochverdünnten Gebiet der Ultraschall wieder wirkungslos werden soll, konnte bisher noch nicht festgestellt werden; immerhin sind Andeutungen dafür vorhanden. Das Maximum der Ultraschallwirkung scheint bei unseren sehr langkettigen Substanzen in sehr hoher Verdünnung zu liegen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß E. Thieme[1]) auf Grund seiner Versuche über die Einwirkung von Ultraschallwellen auf Lösungen hochpolymerer Substanzen zu folgenden beiden Sätzen kommt:

1. „Die Wirkung ist konzentrationsabhängig und geht über ein Maximum, das sich mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmender Leistung des Quarzes nach kleineren Konzentrationen verschiebt."

daher auch Staudinger und Heuer nicht beistimmen, wenn sie schreiben (loc. cit., S. 1163): „Dieser Abbau der höchstmolekularen Polystyrolmoleküle in turbulenter Strömung ist ein weiterer Beweis für die Starrheit der organischen Moleküle in Lösung."

[1]) E. Thieme, Physik. Z. **39** (1938) 384.

2. „Die Wirkung wächst mit steigendem Molekulargewicht, das Maximum rückt dabei nach kleineren Konzentrationen.“

Diese Feststellung eines Maximums der Wirkung bei einer bestimmten Konzentration entspricht genau dem, was wir auf Grund unserer Theorie erwarten, und auch die Verschiebung des Maximums nach kleineren Konzentrationen mit zunehmendem Molekulargewicht oder abnehmender Schalleistung ist leicht zu verstehen: Größere Moleküle werden sich natürlich schon in niedrigeren Konzentrationen gegenseitig behindern als kleinere, und ferner ist es plausibel, daß sich das zur Depolymerisation erforderliche lockere Gerüst im intensiven Ultraschallfeld erst bei höherer Konzentration maximal ausbilden kann als bei schwächerer Beschallung. Wenn es auch zweifelhaft ist, ob bei den von THIEME untersuchten Substanzen (Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabicum) überhaupt ein Zerreißen von Hauptvalenzen stattfindet, so ist es doch für die Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit von untergeordneter Bedeutung, ob der Ultraschall Haupt- oder Nebenvalenzen oder auch nur Lösungskräfte irgendwelcher Art zerreißt.

Eine unmittelbare Konsequenz der Theorie des Zerreibens ist es ferner, daß bei sonst gleichen Bedingungen die Depolymerisation mit wachsender Viscosität des Lösungsmittels nicht nur in der Geschwindigkeit zunehmen, sondern auch im Endzustand zu kürzeren Ketten führen muß, wie dies ja wenigstens an einer Versuchsreihe auch tatsächlich von uns gefunden worden ist. Dabei ist nur zu beachten, daß nicht nur die äußeren Zustandsgrößen, Konzentration, Temperatur usw., sondern auch die inneren Lösungskräfte und Kompressibilitätsverhältnisse beim Wechseln des Lösungsmittels möglichst gleich gehalten werden müssen, daß also nur Lösungsmittel mit ähnlicher Solvatation und Kompressibilität aber verschiedener Viscosität zur Prüfung herangezogen werden dürfen. Es ist nach unserer Theorie vorauszusehen, daß sich das Maximum der Ultraschallwirkung bei Zunahme der Solvatationskräfte nach kleineren Konzentrationen verschiebt.

Die Abnahme der Ultraschallwirkung mit wachsendem Druck ist ebenfalls gut zu verstehen. Durch den Überdruck wird die Kompressibilität der Flüssigkeit herabgesetzt. Dadurch aber wird die Lösung in ihrer Kompressibilität einheitlicher und die Betrachtung einer vorwiegend in der freien und kompressiblen Flüssigkeit sich fortpflanzenden Schallwelle, von deren Schwingungen die weniger

kompressiblen Teilchen durch Reibung mehr oder weniger mitgeschwemmt werden, verliert ihre Berechtigung; die Schallwelle pflanzt sich gleichmäßiger durch das einheitlichere Medium fort.

Die genauere Rechnung wird ferner ergeben, daß die Wirkung bei gleicher Schallintensität mit zunehmender Frequenz zunehmen muß. Je rascher nämlich die Flüssigkeitsteilchen schwingen, um so weniger können ihnen die gelösten Teilchen folgen, um so mehr kommt es also zur Ausbildung der depolymerisierenden Relativbewegung. Diese Folgerung steht im Einklang mit dem Befund von FREUNDLICH und GILLINGS[1]), und auch wir selbst haben in einem vorläufigen Versuch an einer Polystyrollösung in Toluol durch Beschallung bei 9 und 284 kHz die Zunahme der Depolymerisation mit wachsender Frequenz beobachten können.

FREUNDLICH und GILLINGS kommen außerdem zu der Feststellung, daß die zähigkeitserniedrigende Wirkung des Ultraschalles nur in solchen Lösungen gefunden werden konnte, die Strukturviscosität zeigen. Da die Strukturviscosität nur ein makroskopischer Ausdruck für die Teilchenbehinderung ist, so steht auch diese Beobachtung im besten Einklang mit unseren Vorstellungen.

Zum Schluß sei noch eine interessante Voraussage, die sich aus unseren Anschauungen ergibt, wenigstens kurz angedeutet. Wenn nämlich die gelösten Teilchen der Gellösungen die Schwingungen des Mediums nicht mehr voll mitmachen, so muß eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit und anomale Absorption auftreten. Mit der Prüfung dieser Konsequenz, die uns ein neues Forschungsmittel für makromolekulare Lösungen in die Hand geben würde, sind wir bereits beschäftigt.

Herrn Prof. STAUDINGER und Herrn Dr. G. V. SCHULZ (Freiburg i. Br.) sind wir für freundliche Beratung zu Beginn unserer Arbeit und Überlassung einiger Polystyrolfraktionen, die für unsere Untersuchungen von ganz besonderem Wert waren, zu großem Dank verpflichtet. Wir danken ferner der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeit, sowie der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen und Rottweil für die freundliche Überlassung einer Anzahl wertvoller Ausgangsprodukte.

---

[1]) H. FREUNDLICH und D. W. GILLINGS, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 649; **35** (1939) 319.

Lichtabsorption einiger Derivate des Bacteriochlorophylls.

Von

A. Stern und F. Pruckner.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 39.)

Die Absorptionsspektren einiger Derivate des Bacteriochlorophylls im Sichtbaren und Ultraviolett werden beschrieben und mit den Spektren der entsprechenden Derivate der Chlorophylle verglichen. Im Ultraviolett besteht zwischen beiden Körperklassen weitgehende Ähnlichkeit, während im Sichtbaren größere Unterschiede zu erkennen sind.

Die Fähigkeit der Purpurbakterien (Thiorhodaceen), auf photosynthetischem Wege Kohlendioxyd zu assimilieren, ist durch die Arbeiten von C. B. van Niel[1]) und C. B. van Niel und F. M. Müller[2]) sichergestellt worden. Von H. Gaffron[3]) wurde die Photosynthese auch für die Athiorhodaceen bewiesen. Bei den Purpurbakterien wirkt Schwefelwasserstoff als Wasserstoffdonator, während bei der Assimilation der grünen Pflanzen das Wasser als Wasserstoffdonator zu betrachten ist. Es ist daher auch verständlich, daß beim photosynthetischen Prozeß der Purpurbakterien, im Gegensatz zur Assimilation der grünen Pflanzen, kein Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird[4]). Die zur Assimilation des Kohlendioxydes nötige Energie können die Purpurbakterien auf zweierlei Wegen gewinnen, einerseits durch Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure und andererseits durch Licht.

Diese Purpurbakterien besitzen einen Farbstoff, der wegen seiner Verwandtschaft zum Chlorophyll, Bacteriochlorophyll genannt wird und der zweifellos bei der Assimilation dieser Bakterien eine hervorragende Rolle spielt. Mit der Aufklärung der chemischen Struktur desselben haben sich K. Noack und E. Schneider[5]) und E. Schneider[6]) befaßt, jedoch ist erst durch die Arbeiten von H. Fischer

[1]) C. B. van Niel, Cont. to marine Biol., Stanford Univ. Press **19** (1929) 161. Arch. Mikrobiol. **3** (1932) 1. [2]) C. B. van Niel und F. M. Müller, Rec. Trav. Bot. Neerl. **28** (1931) 245. [3]) H. Gaffron, Biochem. Z. **260** (1933) 1. [4]) C. B. van Niel, Bull. l'Assoc. Dipl. Microbiol. Facult Pharm. Nancy **1936**. [5]) K. Noack und E. Schneider, Naturwiss. **21** (1933) 835. [6]) E. Schneider, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **226** (1934) 221.

und J. HASENKAMP[1]) und H. FISCHER, R. LAMBRECHT und H. MITTENZWEI[2]) die Konstitution des Bacteriochlorophylls weitgehend aufgeklärt worden. Demnach ist das Bacteriochlorophyll dem Chlorophyll *a* der grünen Pflanzen sehr nahe verwandt. Es hat das gleiche 16atomige, innere Kernsystem. Es besitzt jedoch zwei Wasserstoffatome mehr als Chlorophyll, deren Stellung noch nicht endgültig feststeht. Die Substituenten und ihre Anordnung sind ebenso wie beim Chlorophyll nur mit dem Unterschied, daß sich im Bacteriochlorophyll in 2-Stellung, an Stelle der Vinylgruppe, eine Acetylgruppe befindet. Sämtliche Derivate des Bacteriochlorophylls unterscheiden sich natürlich in entsprechender Weise von den ihnen entsprechenden Chlorophyllderivaten.

Abb. 1.

-·-·-·- Methylphäophorbid *a* } in Dioxan.
- - - - - 2-Acetylmethylphäophorbid *a* } in Dioxan.
——— Bacteriomethylphäophorbid } in Dioxan.

Die Lichtabsorption dieser Substanzen war besonders im Vergleich zur Absorption der entsprechenden Chlorophyllderivate von Interesse. Ein Unterschied in der Absorption kann hier durch den Austausch der Vinylgruppe in 2-Stellung des Phorbinsystems gegen eine Carbonylgruppe verursacht sein, und weiterhin vor allem durch den Eintritt zweier Wasserstoffatome an irgendeiner Stelle dieses Systems.

Der Einfluß einer Carbonylgruppe an Kern I des Phorbinsystems auf die Absorption ist aus dem Vergleich der Absorptionsspektren von 2-Acetylmethylphäophorbid *a* und Methylphäophorbid *a*

---

[1]) H. FISCHER und J. HASENKAMP, Liebigs Ann. Chem. **515** (1935) 148.

[2]) H. FISCHER, R. LAMBRECHT und H. MITTENZWEI, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **253** (1938) 1.

ersichtlich (Abb. 1). Wie wir schon früher zeigten[1]), hat eine Vinylgruppe in 2-Stellung des Phorbinsystems keinen wesentlichen Einfluß auf die Lichtabsorption. Auch die Wirkung einer Carbonylgruppe an dieser Stelle erwies sich nun als verhältnismäßig gering. Es ist hier lediglich eine Rotverschiebung der Bandenmaxima zu beobachten. Der Typ des Spektrums bleibt vollkommen der gleiche „Chlorintyp". Diese Feststellung ist sehr bemerkenswert. Während, wie bereits gezeigt[2]), eine Carbonylgruppe in 6-Stellung an Kern III des Phorbinsystems nur eine Rotverschiebung der Bandenmaxima bewirkt unter Erhaltung des Absorptionstyps (Chlorintyp), hat eine derartige Gruppe an Kern II, in 3-Stellung, einen sehr großen Einfluß auf die Absorption. Die Bandenmaxima werden nach Rot verschoben und gleichzeitig tritt eine Typänderung des Spektrums auf (eine Absorptionsbande verschwindet) zum „Rhodintyp", ein Absorptionstyp, der allen Chlorophyllderivaten der *b*-Reihe zukommt und für diese charakteristisch ist. Da, wie gezeigt, eine Carbonylgruppe in 2-Stellung den Typ nicht beeinflußt, analog einer solchen Substitution in 6-Stellung (Kern III), bleibt diese Veränderung des Typs **nur** der Substitution einer Carbonylgruppe an **Kern** II des Phorbinsystems vorbehalten, während eine analoge Substitution an Kern I oder III sich nur wenig durch Rotverschiebung der Bandenmaxima bemerkbar macht. Diese Tatsache konnte durch den Vergleich der Absorptionsspektren von

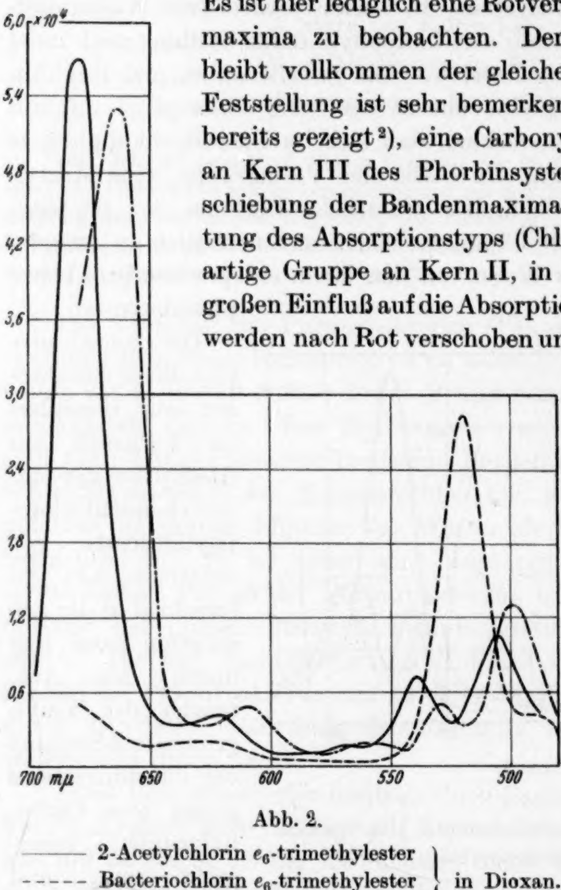


Abb. 2.
——— 2-Acetylchlorin e_6-trimethylester
- - - - - Bacteriochlorin e_6-trimethylester
-·-·-· Chlorin e_6-trimethylester
} in Dioxan.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 321. [2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 105.

2-Acetylchlorin e_6-trimethylester und Chlorin e_6-trimethylester auch im Chlorinsystem festgestellt werden (Abb. 2), so daß sie als allgemein gültig zu betrachten ist.

Bacteriomethylphäophorbid unterscheidet sich von 2-Acetylmethylphäophorbid *a* nur durch ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen, die irgendwo angelagert sind. Da die Carbonylgruppe in 2-Stellung des Phorbinsystems wie oben gezeigt, die Absorption der Phorbine wenig beeinflußt, vielmehr ihre Wirkung sich auf eine Rotverschiebung der Bandenmaxima beschränkt, kann aus dem Vergleich der Spektren des Bacteriomethylphäophorbids und des 2-Acetylmethylphäophorbids *a* erkannt werden, welchen Effekt auf die Absorption die „Hydrierung" einer Doppelbindung im Phorbinsystem hervorruft. Vorausgesetzt allerdings, daß durch diese „Hydrierung" nicht neue Chromophore entstehen, die die Wirkung der übrigen chromophoren Substituenten (z. B. Carbonylgruppen) im so entstandenen „Bacteriophorbinsystem" verändern.

Betrachtet man die Absorptionsspektren im Sichtbaren von 2-Acetylmethylphäophorbid *a* und Bacteriomethylphäophorbid, so zeigt sich, daß beide Spektren noch die gleiche Anzahl von Banden besitzen, wenn auch im Spektrum des Bacteriomethylphäophorbids die Bande II so schwach ausgeprägt ist, daß sie kaum in Erscheinung tritt. Dies ist jedoch auch bei vielen Spektren von Körpern der Phorbinreihe unter Umständen der Fall, so daß hier das Verschwinden der Bande II keine Besonderheit darstellt. Die Bandenmaxima des Spektrums des Bacteriomethylphäophorbids sind gegenüber denen des 2-Acetylmethylphäophorbids *a* verschoben, und zwar auffallenderweise die Rotbande um 2 mμ, Bande III um 16 mμ und Bande IV um 15 mμ nach Blau, Bande Ia um 2 mμ nach Rot. Die Intensitäten der entsprechenden Banden sind grundlegend verschieden. Die hohe Rotbande, sehr charakteristisch für alle Chlorophyllderivate — mit Ausnahme natürlich, der Chlorophyllporphyrine — ist hier ganz wesentlich erniedrigt, während die Bande III sich außerordentlich erhöht hat und Bande IV wiederum wenig ausgeprägt erscheint.

Das Absorptionsspektrum der Pigmente in Spirillum rubrum wurde von C. S. French[1]) beschrieben und für Bacteriochlorophyll eine sehr hohe Bande im Ultrarot festgestellt (etwa 875 mμ). Es besteht kein Zweifel, daß auch die Derivate des Bacteriochlorophylls

[1]) C. S. French, Sci. 88 (1938) 62.

diese hohe Bande im Ultrarot besitzen, und es ist möglich, daß diese für die Chlorophylle charakteristische Rotbande bei den Bacteriochlorophyllderivaten ins Ultrarot gerückt ist. Man hätte so eine Analogie zwischen dem Übergang vom Porphinsystem zum Phorbinsystem einerseits und vom Phorbinsystem zum Bacteriophorbinsystem andererseits. Beim Übergang vom Porphinsystem zum Chlorin- oder Phorbinsystem tritt folgende Veränderung der Absorption auf: Die Anzahl der Absorptionsbanden des Porphinspektrums bleibt erhalten. Dazu tritt noch eine neue, sehr hohe Bande im Rot, die charakteristisch ist für das neu entstandene Phorbin- bzw. Chlorinsystem und nicht durch Substituenten verursacht ist. Der Frequenzabstand zwischen Bande Ia und III ist vergrößert, wodurch das ganze Spektrum verbreitert erscheint. Die Bandenmaxima werden nach Blau verschoben[1]).

Eine ähnliche Veränderung ist zu beobachten beim Übergang vom Phorbinsystem zum Bacteriophorbinsystem. Blauverschiebung der Bandenmaxima und Erhaltung der Anzahl der Absorptionsbanden des Phorbinsystems; möglicherweise auch das Auftreten einer neuen hohen Bande im nahen Ultrarot[2]). Der Frequenzabstand zwischen Bande Ia und III ist noch weiter vergrößert, so daß das Spektrum des Bacteriomethylphäophorbids noch verbreiterter erscheint, als das des Methylphäophorbids *a*. Als grundlegender Unterschied bleibt bestehen, daß die Bande III im Spektrum der Bacteriophorbine wesentlich erhöht ist gegenüber der Bande III in den Spektren der Phorbine, die ihrerseits im Vergleich mit der entsprechenden Bande der Spektren der Porphyrine erniedrigt ist.

Vergleicht man die Absorption von Bacteriophäophytin und Bacteriomethylphäophorbid (Tabelle 1, Nr. 150 und 151) so zeigt sich, daß der Einfluß des Phytylrestes an der Propionsäure in 7-Stellung verhältnismäßig klein und eher etwas geringer ist als im Phorbinsystem, wie aus dem Vergleich der Absorptionsspektren von Phäophytin *a* und Methylphäophorbid *a* ersichtlich ist[3]).

Analoge Substitutionen äußern sich im Bacteriophorbinsystem und im Phorbinsystem in ähnlicher Weise. Wie wir zeigten[4]), beein-

---

[1]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 170. [2]) Eine Bande im nahen Ultrarot ist allerdings bis ~760 mμ nicht zu beobachten, dürfte aber, wenn die Regelmäßigkeit erhalten bleiben soll, beim Bacteriomethylphäophorbid schätzungsweise zwischen 730 und 750 mμ zu suchen sein. [3]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 413. [4]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 98 (Abb. 8).

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Derivate des Bacteriochlorophylls im Sichtbaren. (In Dioxan.)

Nr.[1]	Substanz			Maximum Ia		Maximum II		Maximum III		Maximum IV		Maximum V	
		λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴	λ in mμ	ε · 10⁻⁴
150	Bacteriophäophytin	682	1·010	620	0·312	—	—	528	2·720	493	0·599		
151	Bacteriomethylphäophorbid	679	1·015	622	0·329	—	—	528	2·868	496	0·580	472	0·234
152	2-Acetylmethylphäophorbid *a*	681	5·222	620	0·498	570	0·184	544	0·971	511	1·162	476	0·335
153	Bacteriochlorin e_6-trimethylester	—	—	626	0·190	—	—	520	2·847	490	0·433		
154	2-Acetylchlorin e_6-trimethylester	680	5·702	621	0·433	570	0·166	539	0·759	506	1·093		
155	Bacteriopurpurin 7-trimethylester	—	—	—	—	—	—	528	2·101	490	0·415		

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Derivate des Bacteriochlorophylls und Chlorophylls im Ultraviolett. (In Dioxan.)

Nr.	Substanz			Maximum 0				Maximum 1		Maximum 2	
		λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε	λ in mμ	log ε
151	Bacteriomethylphäophorbid	449	3·39	359	5·02	—	—	268	3·94	232	4·30
156	Methylphäophorbid *a*	468	3·62	412	5·12	330	4·37	282	4·22	236	4·32
153	Bacteriochlorin e_6-trimethylester	458	3·37	358	5·12	(312	4·20)	270	4·03	236	4·22
157	Chlorin e_6-trimethylester	467	3·70	403	5·29	—	—	286	4·13	236	4·33
158	Mesopyrrochlorin	—	—	391	5·26	—	—	278	4·03	238	3·81
159	Pyrroporphyrin	—	—	396	5·23	—	—	270	3·33	238	4·04

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Substanzen fort (Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 321).

flußt der Übergang vom Phorbinsystem zum Chlorinsystem (Öffnen des isocyclischen Ringes) die Absorption nur wenig. Beide Systeme haben sehr ähnliche Spektren und werden nur durch chromophore Substituenten in stärkerem Maße beeinflußt. Im Gegensatz dazu ist der Übergang vom Bacteriophorbinsystem zum Bacteriochlorinsystem (Öffnen des isocyclischen Ringes in der Reihe des Bacteriochlorophylls) von einer größeren Veränderung der Absorption begleitet, wie aus Abb. 2 beim Vergleich der Absorptionsspektren von Bacteriochlorin e_6-trimethylester und 2-Acetylchlorin e_6-trimethylester ersichtlich ist. Im Spektrum des Bacteriochlorin e_6-trimethyl-

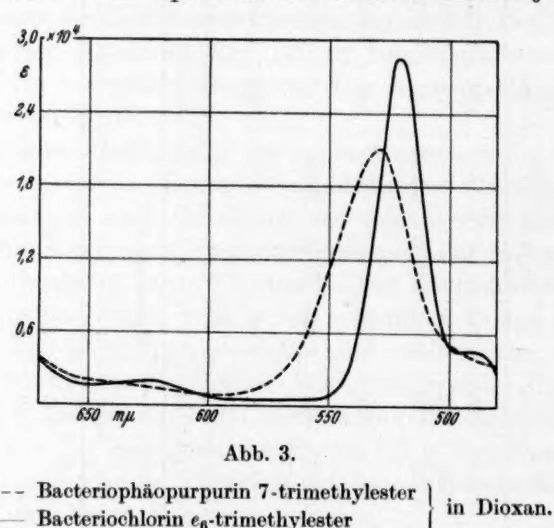


Abb. 3.

----- Bacteriophäopurpurin 7-trimethylester } in Dioxan.
——— Bacteriochlorin e_6-trimethylester

esters ist die Bande Ia um 5 mμ nach Rot, Bande III um 19 mμ und Bande IV um 16 mμ nach Blau verschoben, gegenüber den entsprechenden Banden des Spektrums des Acetylchlorin e_6-trimethylesters. Bande II ist nicht mehr zu erkennen und die Rotbande könnte auch hier ins nahe Ultrarot gerückt sein. Bande III besitzt ungefähr dieselbe Höhe wie im Spektrum der Bacteriophorbine, Banden Ia und IV sind noch mehr erniedrigt. Das Spektrum der Bacteriochlorine erscheint demnach noch verbreiterter als das der Bacteriophorbine. Charakteristisch für die Spektren der Bacteriophorbine und -chlorine bleibt die hohe Bande III, die sich beim Öffnen des isocyclischen Ringes, also beim Übergang vom Phorbinzum Chlorinsystem, nicht wesentlich ändert.

Die Purpurine der Chlorophyllreihe haben Spektren mit „Chlorintyp" und unterscheiden sich von den Spektren der reinen Chlorine nur durch eine wesentliche Erhöhung der Bande III[1]). Das Spektrum des Bacteriopurpurin 7-trimethylesters zeigt im Sichtbaren nur mehr eine Bande, und zwar die der Bande III in den Spektren der Bacteriochlorine entsprechende (Abb. 3). Es ist damit gezeigt, daß sich Substitutionen mit Carbonyl enthaltenden Gruppen im Bacteriochlorinsystem viel stärker auf die Absorption auswirken als im Chlorinsystem der Chlorophyllreihe. Ebenso besitzen die Spektren der in wässeriger Salzsäure gelösten Bacteriochlorine nur eine Absorptionsbande im Sichtbaren und unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden Spektren der Chlorine der Chlorophyllreihe, welche noch sämtliche Absorptionsbanden der Chlorine in neutralem Medium zeigen, wenn auch mit sehr veränderter Intensitätsverteilung[2]). Die breite Bande des Bacteriochlorin e_6-trimethylesters in Salzsäure liegt bei 596 mμ ($\varepsilon = 1{\cdot}587 \cdot 10^4$).

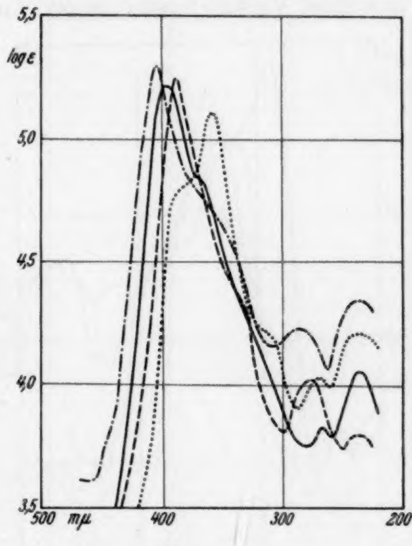


Abb. 4.

——— Pyrroporphyrin methylester
- - - - - Mesopyrrochlorin methylester
- · - · - · Chlorin e_6-trimethylester
·········· Bacteriochlorin e_6-trimethylester

} in Dioxan.

Wie wir bereits früher zeigten[3]), ist die Ultraviolettabsorption der Porphyrine sehr wenig von verschiedenartigen Substituenten im Porphinsystem abhängig. Die typische Bande (Bande 0) im Ultraviolett wird durch Substitution lediglich etwas nach größeren Wellenlängen verschoben. Wir wiesen ebenfalls bereits auf die große Ähnlichkeit der Ultraviolettspektren der Pyrromethene mit den Spektren der Porphyrine hin[4]). Auch beim Übergang vom Porphinsystem zum Chlorinsystem ändert sich die

[1]) Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 333. [2]) Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 179. [3]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 387. [4]) Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 36.

Ultraviolettabsorption wenig, wie aus dem Vergleich der Spektren des Pyrroporphyrins und des Mesopyrrochlorins (Abb. 4) im Ultraviolett hervorgeht. Die Ultraviolettspektren der Porphyrine, der Chlorine und Phorbine der Chlorophylle zeigen in dem Bereich bis $\lambda < 220$ mμ eine sehr starke Bande (Bande 0) und zwei kleinere Banden. Die Hauptbande 0 ist sicher in mindestens zwei Teilbanden aufgespalten, wie aus dem Vorhandensein einer Ausbuchtung in dem nach kürzeren Wellen abfallenden Kurvenzweige dieser Hauptbande hervorgeht. Substitutionen im Chlorin- oder Phorbinsystem der Chlorophylle machen sich auch hier (wie in der Porphyrinreihe) nur in relativ geringem Maße geltend (vgl. Absorption von Methylphäophorbid *a*, Chlorin e_6-trimethylester, Mesopyrrochlorin in Tabelle 2)[1]).

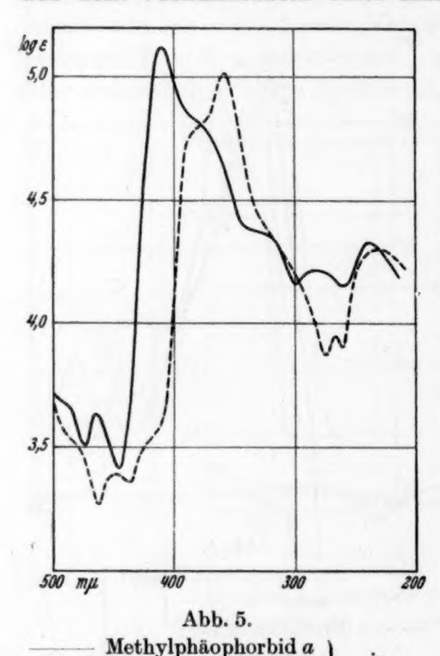


Abb. 5.
—— Methylphäophorbid *a*
- - - - - Bacteriomethylphäophorbid
} in Dioxan.

Vergleicht man nun weiterhin die Ultraviolettabsorption der Chlorophyllderivate mit derjenigen der entsprechenden Derivate des Bacteriochlorophylls, so zeigt sich auch hier eine auffallende Ähnlichkeit, wie aus Abb. 5 (Methylphäophorbid *a* und Bacteriomethylphäophorbid) und Abb. 6 (Chlorin e_6-trimethylester und Bacteriochlorin e_6-trimethylester) zu ersehen ist. Bemerkenswert ist jedoch die Intensitätsänderung der beiden Teilbanden der Hauptbande 0. Zweifellos findet eine Blauverschiebung der Bandenmaxima statt. Aus Abb. 4 ist die große Ähnlichkeit der Ultraviolettspektren der Körper der verschiedenen Systeme zu ersehen.

Schon früher[2]) haben wir versucht, die in der Porphyrin- und Imidoporphyrinreihe, sowie bei den Bilirubinoiden gefundenen Regelmäßigkeiten zwischen Lichtabsorption und Konstitution auf die

---

[1]) Vgl. damit auch das Spektrum des Rhodochlorins (Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 388 (Tabelle 1, Nr. 104). [2]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 165; **180** (1937) 321; **178** (1937) 161.

Chlorophyllreihe zu übertragen. Für die Struktur des Porphinsystems wurden zwei mögliche Formeln angenommen, entweder Kern I und III Pyrroleninkerne, Kern II Pyrrolkern und Kern IV Maleinimidkern oder Kern II und IV Pyrroleninkern, Kern III Pyrrolkern und Kern I Maleinimidkern[1]). Wohl in den meisten Fällen liegt die erstere Formulierung vor. Die Struktur des Porphinsystems wurde weiterhin der Betrachtung zugrunde gelegt und wegen der außerordentlich geringen Beeinflussung der Lichtabsorption bei Substitution mit chromophoren Gruppen an Kern III im Chlorinsystem angenommen, daß die beiden Wasserstoffatome des Chlorinsystems an diesem Kern ihren Sitz haben sollten. H. Fischer und H. Wenderoth[2]) haben jedoch in neueren Untersuchungen gezeigt, daß die beiden Wasserstoffatome ihren Sitz an Kern IV dieses Systems haben müssen und nehmen an, daß im Chlorinsystem Kern I Maleinimid-, Kern II Pyrrol-, Kern III Pyrroleninstruktur besitzen und Kern IV aufhydriert ist. Diese Formulierung steht zunächst im Widerspruch mit den Ergebnissen, die sich aus der Betrachtung der Spektren ergaben, soweit diese die Struktur der einzelnen Kerne betreffen. Alle anderen Folgerungen bleiben davon unberührt und sind mit dieser Formulierung ebenfalls in Einklang. Die Deutung der Spektren der Chlorophyllreihe bedarf in dieser Richtung einer Revision[3]). Zunächst aber

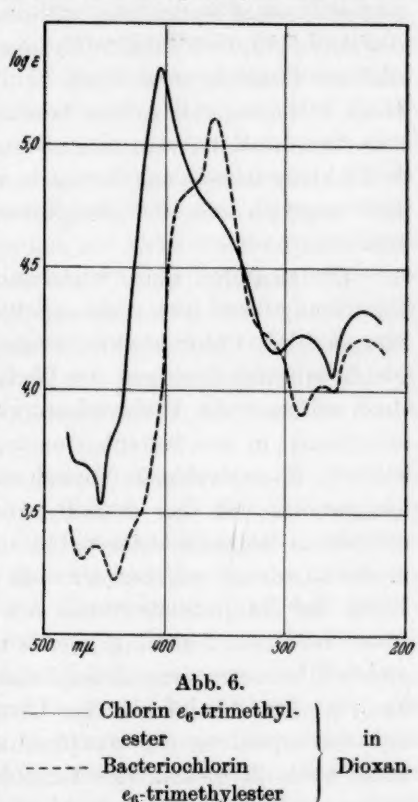


Abb. 6.

——— Chlorin e_6-trimethylester
- - - - - Bacteriochlorin e_6-trimethylester
} in Dioxan.

[1]) Die neuerdings von F. Haurowitz (Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1404) vertretene Biradikalformel kann durch die angegebenen Versuche nicht bewiesen werden. Es besteht zunächst keine Notwendigkeit, für eine solche Annahme, was wir demnächst näher erörtern werden. [2]) H. Fischer und H. Wenderoth, Liebigs Ann. Chem. **537** (1939) 170. [3]) Wie demnächst ausführlicher zu berichten.

muß bezüglich der Kernstrukturen des Chlorin- bzw. Phorbinsystems der Chlorophyllreihe die *Tatsache* betont werden, daß auch in der Chlorophyllreihe, ähnlich wie in der Porphyrinreihe, die Wirkung von chromophoren Gruppen davon abhängig ist, an *welchem* Kerne des Systems die Substitution erfolgt. An Kern I oder III macht sich eine Substitution von z. B. Carbonylgruppen nur sehr wenig bemerkbar, während sie an Kern II eine Veränderung der Absorption veranlaßt. Es könnte demnach angenommen werden, daß im Chlorinsystem Kern II Pyrrolenin-, Kern III Pyrrol- und Kern I Maleinimidstruktur besitzen, während Kern IV hydriert ist, eine Annahme, die zwar mit unserer Deutung der Absorptionsspektren in Einklang stünde, aus chemischen Gründen aber unzulässig erscheint. Hier ergeben sich Schwierigkeiten, die einer weiteren Aufklärung bedürfen.

Die zunächst noch bestehende Unsicherheit einer eindeutigen Zuordnung von Absorptionsspektren und Kernstrukturen bei den Körpern der Chlorophyllreihe erschwert auch einen weiteren Vergleich mit den Spektren der Derivate des Bacteriochlorophylls. Jedoch scheinen die Ultraviolettspektren, die, wie erwähnt, von Substitutionen in den Seitenketten wenig beeinflußt werden, einen Einblick in konstitutionelle Verhältnisse geben zu können. Wir haben festgestellt, daß bei den Pyrromethenen und Bilirubinoiden die charakteristische Lichtabsorption in der Hauptsache durch die „Pyrromethenstruktur" gegeben ist, was daraus geschlossen wurde, daß die Höhe der Hauptbande 0 von der Anzahl der Pyrromethenchromophore im Molekül abhängt, somit also umgekehrt bei geeigneten Vergleichssubstanzen diese Anzahl aus der Extinktion festgestellt werden kann[1]). Die Ähnlichkeit der Ultraviolettspektren der Bilirubinoide mit den Spektren der Porphyrine in diesem Spektralbereich, vor allem auch die gleichartige Veränderung der Absorption bei der Salzbildung[2]) ließ den Schluß zu, daß diese Bande auch in den Porphyrinspektren durch die Anwesenheit von Pyrromethenstruktur bedingt ist, jedoch durch die Ringbildung mehr nach kürzeren Wellen verschoben wird. Die Absorption im Ultraviolett ist bei den Porphyrinen und den entsprechenden Chlorinen, wie in Abb. 4 ersichtlich, nun ebenfalls so ähnlich, daß z. B. aus der Ultraviolettabsorption *allein* nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob ein

[1]) Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25; **182** (1938) 121. [2]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 220; **180** (1937) 36.

Porphyrin oder ein Derivat der Chlorophylle mit Chlorinsystem vorliegt. Es ergibt sich daraus, daß auch im Chlorin- bzw. Phorbinsystem eine ganz ähnliche, eine analoge Absorption hervorrufende Struktur vorliegen wird, eine Pyrromethenstruktur also, wenn man die Struktur der Porphyrine als richtig voraussetzt. Dieser Befund ist mit der neuen Formulierung für das Phorbinsystem, sowie auch mit der älteren, welche in Kern III die „Hydrierung“ vorsah, in Einklang. Aber auch die Ultraviolettabsorption der Derivate des Bacteriochlorophylls ist jener der Chlorine und Phorbine und damit auch der Porphyrine sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich nur von dieser durch die Veränderung der Intensitäten der beiden Bandenmaxima der Hauptbande 0. Im Rahmen obiger Betrachtungsweise würde das bedeuten, daß auch im Bacteriochlorinsystem noch Pyrromethenstruktur zweier Kerne oder mindestens ein Pyrroleninkern vorliegen müßte, was bedeuten würde, daß eine weitere Hydrierung von Chlorinsystem zu Bacteriochlorinsystem nur an einem, dem bereits hydrierten Kerne anliegenden Kerne erfolgt ist. Gleichgültig welche Formulierung oder besser Anordnung der Kerne man annehmen wird, der am hydrierten Kern anliegende zweite hydrierte Kern müßte so in jedem Falle ein Maleinimidkern sein.

Damit ist die Konjugation im inneren 16atomigen Ringsystem unterbrochen, was zur Folge haben müßte, daß die Derivate des Bacteriochlorophylls nicht mehr fluoreszieren oder nur noch eine Fluorescenzbande besitzen. Denn die zwischen Fluorescenz und Konstitution bei den Porphyrinen und Chlorinen bestehenden Regelmäßigkeiten sind dem inneren 16atomigen Ringsystem in Gesamtkonjugation zuzuschreiben[1]). Tatsächlich fluoreszieren die Bacteriochlorine nicht mehr im Sichtbaren[2]). Auch die Verbreiterung der Spektren der Bacteriochlorine im Sichtbaren, gegenüber denjenigen der Bacteriophorbine und das Verschieben der hohen Rotbande, sowie auch die Veränderung des Spektrums bei Salzbildung spricht für eine Unterbrechung der Konjugation im angegebenen Sinne. Weitere Untersuchungen werden die Richtigkeit der hier gezogenen Analogieschlüsse zu prüfen haben.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 209; **182** (1938) 186. [2]) Die von E. Schneider [Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **226** (1934)] beobachtete Fluorescenz konnte an reinsten Präparaten nicht bestätigt werden.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Schlußbemerkung zur Diskussion mit Herrn E. Jänecke.

Von

R. Vogel.

(Eingegangen am 30. 9. 39.)

In Band 184, S. 373 dieser Zeitschrift, hat Herr E. Jänecke Stellung genommen zu meinen Ausführungen[1]), in denen ich gezeigt habe, daß die von mir behandelten Gleichgewichtsfälle mit seiner allgemeinen Ableitung nicht im Widerspruch stehen, sondern aus ihr als Grenzfälle mit einem um 1 zu kleinen Freiheitsgrad im Sinne des Satzes von Gibbs zwanglos folgen. An dieser Auffassung halte ich, da sie mir nicht widerlegt zu sein scheint, auch fest.

Was von beiden Seiten zur Sache gesagt worden ist, dürfte nunmehr für die Leser dieser Zeitschrift hinreichend sein. Ich möchte daher meinerseits auf eine Fortsetzung der Diskussion verzichten.

---

[1]) R. Vogel, Z. physik. Chem. (A) 183 (1939) 340.

Preisaufgabe

der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften.

Welchen Einfluß hat die teilweise oder vollständige Molekülsymmetrie auf die Entstehung, die Stabilität und die Eigenschaften chemischer Verbindungen?

Einlieferung bis zum 31. Dezember 1941.

Preis 500.— RM. oder die Goldene Medaille des Fürstlichen Stifters und 250.— RM. Für die Drucklegung der Preisarbeit sorgt die Gesellschaft.

Bedingungen
für die Bewerbung zu den Preisaufgaben:

Die ohne Namensangabe einzureichenden Bewerbungsschriften sind in deutscher oder lateinischer Sprache zu verfassen, müssen deutlich, wenn möglich mit der Schreibmaschine, einseitig beschrieben, mit Seitenzahlen sowie mit einem Kennwort versehen und von einem versiegelten Umschlag begleitet sein, der auf der Außenseite das Kennwort der Arbeit trägt und inwendig den Namen und die Anschrift des Verfassers angibt. Jede Bewerbungsschrift muß auf dem Titelblatt die Angabe einer Anschrift enthalten, an die die Arbeit für den Fall zurückzusenden ist, daß sie nicht preiswürdig befunden wird. Die Einsendungen sind an den Archivar der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften, Universitäts-Bibliothek, Leipzig C 1, Beethovenstraße 6, zu richten. Die Ergebnisse der Prüfung der eingegangenen Schriften werden im März des auf die Ablieferungsfrist folgenden Jahres bekanntgemacht. Die gekrönten Bewerbungsschriften werden Eigentum der Gesellschaft.

Bücherschau.

W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Tl. 3. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. XX, 836 S. 183 Abb. im Text. Geh. 63.— RM., Lwd. 65.— RM.

Das vorliegende Buch stellt den Abschluß des Werkes „Physikalische Methoden der analytischen Chemie" dar. Es bringt die im Vorwort des 1. Teiles angekündigten Abschnitte „Potentiometrische Maßanalyse" von W. Böttger, „Schnellanalyse anorganischer Stoffe durch Verdampfen auf trockenem Wege" von H. Töpelmann und „Die photoelektrischen Methoden der Analyse" von F. Müller. Außerdem die erst in den letzten Jahren zu besonderer Bedeutung gelangten chromatographischen Verfahren in den Kapiteln „Das chromatographische Adsorptionsverfahren und seine Anwendung in der organischen Chemie" von H. Vetter und „Chromatographische Methoden in der anorganischen Chemie" von G.-M. Schwab.

Durch eine umfangreiche und ins einzelne gehende Darstellung zeichnet sich das Kapitel über die potentiometrischen Methoden aus. Aber auch die übrigen neu hinzugekommenen Gebiete sind gründlich und mit vielen Anwendungsbeispielen behandelt worden. Der Abschnitt über die chromatographischen Verfahren in der organischen Chemie, die während der Drucklegung eine besonders stürmische Entwicklung erfuhren, ist mit einem Nachtrag versehen, in dem die neuesten Arbeiten besprochen werden. Die schnelle Entwicklung auf einigen Gebieten brachte es mit sich, daß mehrere in den beiden ersten Bänden enthaltene Abschnitte vom heutigen Standpunkt als nicht mehr ganz vollständig angesehen werden mußten. Es ist daher sehr wertvoll, daß einige der früher besprochenen Methoden im vorliegenden 3. Teil eine Ergänzung erfahren; so die „Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen" von H. Mark und die „Chemische Spektralanalyse" von A. Henrici und G. Scheibe, die außerdem durch die Hinzunahme der „Raman-Spektralanalyse" durch J. Goubeau ergänzt wurde. Auch die Kapitel „Leitfähigkeitstitration" von G. Jander und O. Pfundt, „Angewandte Konduktometrie" von K. Sandera und „Fortschritte der Polarographie 1936 bis 1938" von J. Heyrovsky bringen die früheren Abschnitte über diese Methoden auf den heutigen Stand.

Wie in den vorangehenden Bänden führen die einzelnen Kapitel nicht nur in die Methoden ein, sondern ermöglichen durch zahlreiche Beispiele und ausführliche Literaturangaben auch das Einarbeiten in schwierigere und besondere Aufgaben. Ein ausführliches Namen- und Sachverzeichnis vereinfacht in solchen Fällen das Auffinden des entsprechenden Hinweises. Verschiedene analytische Methoden sind in dem vorliegenden Werk erstmalig in größerem Umfange zusammengefaßt dargestellt worden. Zu begrüßen wäre es, wenn in einer späteren Auflage oder in einem weiteren Teil noch einige bisher nicht behandelte physikalische Methoden besprochen würden, wie z. B. die Gasanalyse durch Messung der Wärmeleitfähigkeit, der inneren Reibung; vielleicht auch die Adsorptions- und Desorptionsverfahren, die in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen haben, und deren Anwendung auf diese Weise sehr erleichtert würde.

Jedenfalls liegt mit dem 3. Teil des BÖTTGERschen Handbuches ein Werk vor, das bei analytischen Arbeiten die wertvollsten Dienste leisten kann und für dessen Erscheinen man dem Herausgeber, den Bearbeitern und dem Verlag, der für eine vorzügliche Ausstattung sorgte, dankbar sein wird. *Suhrmann.*

R. Weihrich, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. 2. Auflage. Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. BÖTTGER. Bd. 31. XV, 208 S. mit 23 Abb. und 3 Tabellen. Stuttgart: Ferdinand Enke 1939. Geh. 18.— RM., geb. 19.60 RM.

Als 31. Band der von W. BÖTTGER herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse“ erscheint die zweite, umgearbeitete Auflage der „Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen“ von J. KASSLER. Den ersten Teil des von Ing. R. WEIHRICH, KASSLERS Nachfolger in der Leitung des chemischen Laboratoriums der Poldihütte, neubearbeiteten Buches bildet ein zusammenfassender Abschnitt über die Probenahme von Stahl und Stahlguß, Gußeisen, Roheisen, Eisenlegierungen sowie die wichtigsten Legierungselemente. Im zweiten Teil behandelt der Verfasser die chemische Analyse von Roheisen und Stahl, Ferrolegierungen und Legierungsmetallen, Hartmetallen und schließlich von Erzen und Zundern. Den Abschluß bildet eine für den praktischen Gebrauch im Laboratorium recht nützliche Zusammenstellung der benötigten Titrationsflüssigkeiten, Indikatoren und sonstigen Reagentien sowie eine Atomgewichtstabelle.

Auch die 2. Auflage beschränkt sich auf die Behandlung der wesentlichen analytischen Aufgaben eines Stahlwerkchemikers unter besonderer Betonung der seit Jahren im Laboratorium der Poldihütte bewährten Methoden. Daneben finden diesmal aber auch die physikalisch-chemischen Schnellverfahren — genannt sei nur die magnetische Kohlenstoffbestimmung in Stählen, die Absolut-Kolorimetrie und die Spektralanalyse — Erwähnung. Neu aufgenommen sind auch die Vorschriften zur Analyse von Ferrophosphor, Ferroselen und Kupfermetall sowie zur Bestimmung von Antimon und Selen in Roheisen und Stahl. Dagegen ist das sehr schöne Kapitel „Mikrostahlanalyse“, dessen Erweiterung eigentlich zu erwarten war, leider ganz in Wegfall gekommen. Recht wertvoll — besonders für den Nichtspezialisten — scheint die Erweiterung des Buches durch Angabe des Einflusses der einzelnen Elemente auf die Eigenschaften des Eisens, der Grenzgehalte der Zusätze bei den verschiedenen Stahlsorten und schließlich der Fehlergrenzen der wesentlichen Arbeitsmethoden.

Die neue Auflage dürfte gerade durch diese Ergänzungen und Erläuterungen den Kreis der Freunde des bewährten KASSLERschen Buches noch erweitern.

W. Schuhknecht.

W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse). Leipzig: S. Hirzel 1939. 415 S. 39 Abb. im Text. 8.— RM.

Das vorliegende Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum erinnert an den früher im gleichen Verlag erschienenen Leitfaden von RIESENFELD. Doch unterscheidet sich der Inhalt in vielen Einzelheiten, die dem Referenten als wesentliche Verbesserungen erscheinen. Das Lehrbuch beginnt nach den „Praktischen Vorbemerkungen“ mit einem ausgiebigen Einführungspraktikum, in dem der

Student „die wichtigsten Nichtmetalle und einige ihrer Verbindungen“ an Hand zahlreicher Versuche kennen lernt, bevor er die Analysen beginnt. Es folgen die einzelnen analytischen Abschnitte von den „Alkalimetallen“ bis zur „Schwefelwasserstoffgruppe“. In einem größeren Kapitel „Nichtmetalle zweiter Teil“ werden dann die störenden und selteneren Säuren behandelt. Überall sind an den geeigneten Stellen verständlich geschriebene theoretische Erläuterungen eingefügt, die das Buch zu einem wertvollen Lehrbuch der Analyse machen. Auf die Fehlermöglichkeiten bei den einzelnen analytischen Verfahren wird hingewiesen. In besonderen Abschnitten werden die selteneren Elemente und Verbindungen behandelt. Eine große Zahl von gut ausgewählten Präparaten ist in den Text eingefügt. Die ganze Einteilung ist sehr übersichtlich und wird noch durch ein gutes Sachverzeichnis unterstützt, so daß der Student leicht alles finden kann, was er braucht. So ist das Buch eine wertvolle Hilfe für den analytischen Unterricht. Dem Referenten erscheint persönlich das einführende Praktikum über die Nichtmetalle zu umfangreich. Dies gilt vor allem, nachdem jetzt durch die neue Studienordnung für den anorganischen Anfängerunterricht nur noch sehr wenig Zeit zur Verfügung steht, und eine Zusammenfassung auf das Wichtigste notwendig ist. Es sind in diesem Teil auch einige Versuche enthalten, die, wie z. B. die Darstellung von Schwefelsäure analog dem Bleikammerverfahren, recht schwierig für einen Studenten sind, der die ersten Schritte in das Laboratorium unternimmt. Ohne Zweifel gehört das Buch aber schon in der jetzigen Form zu den besten Lehrbüchern für das Praktikum der anorganischen Chemie. *Ulrich Hofmann.*

A. Mittasch, Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie. Berlin: Julius Springer 1939. VIII + 139 Seiten. Broschiert 6.60 RM.

Der Verfasser hat 1932 gemeinsam mit THEIS eine höchst anregend geschriebene Geschichte der Katalyse „Von DAVY und DÖBEREINER bis DEACON“ herausgegeben [siehe Z. physik. Chem. (A) **167** (1933) 459]. Das jetzt vorliegende Büchlein behandelt den gleichen Gegenstand, aber kürzer und dafür fortgeführt bis zu den Arbeiten von OSTWALD und seinem Institut und damit bis zum Beginn der Zeit, wo „die Theorie der Katalyse . . . immer mehr in der allgemeinen Reaktionslehre und Affinitätslehre aufgeht, die nicht Gegenstand unserer Darstellung sein kann“, wie das Vorwort sagt.

In anschaulicher Lebendigkeit zieht die Entwicklung des Gebietes, seiner Beobachtungen, seiner wechselvollen Theorien und seiner ebenso wechselvollen Beachtung im Rahmen der Gesamtlehre der Chemie vor unserem Auge vorüber. Dabei bringt die ausgiebige Literaturkenntnis des Verfassers auch dem, der Kenner des Gebietes zu sein glaubt, viel Neues insbesondere dort, wo sie mit persönlichem Erleben gepaart ist: bei der Besprechung von OSTWALDS katalytischen Arbeiten, die zweifellos im höchsten Maße das Interesse der Fachgenossen an diesem Gegenstand geweckt und seine Bearbeitung gefördert haben, die aber andererseits durch die bewußte Beiseiteschiebung der molekulartheoretischen Denkweise das Mittel ausgeschaltet haben, das zur Vertiefung der Erkenntnis hier fast noch mehr als in allen anderen Gebieten der Chemie und Physik das weitaus wirksamste ist.

Über OSTWALDS Zeit hinaus führt nur ein kurzer „Ausblick auf die neueste Entwicklung der Katalyse bis zur Gegenwart“. Man kann das bedauern, denn der Schöpfer und langjährige Leiter des Forschungslaboratoriums Oppau der

I. G. Farbenindustrie, dem das Büchlein „in alter Anhänglichkeit" gewidmet ist, hätte uns sicher viel Interessantes aus dem Gebiet der Mehrstoffkatalysen und der Reaktionslenkung berichten können. Doch hat er recht mit der Grenzziehung: diese Dinge sind noch nicht Geschichte.

So wird über diese jeder Leser des Büchleins, ob Student, Lehrer oder Techniker, viel Lehrreiches ihm entnehmen können und dabei an der angenehmen Lektüre seine Freude haben. *Bodenstein.*

A. Mittasch, Schopenhauer und die Chemie. Heidelberg: Carl Winter's Universitätsbuchhandlung 1939. I und 92 Seiten. Geh. 2.50 RM.

Das Büchlein ist ein Sonderdruck aus dem „sechsundzwanzigsten Jahrbuch der Schopenhauer Gesellschaft 1939". Es mag für die Mitglieder der Gesellschaft und die gründlichen Kenner der Schopenhauerschen Schriften eine Sammlung von ihnen geläufigen Aussprüchen des Philosophen sein, die mit Geschick unter dem im Titel gegebenen Gesichtspunkt zusammengestellt und analysiert werden. Für den, der nicht viel Schopenhauer gelesen hat, ist es eine ungeheuer interessante Schilderung der folgerichtigen aber auch rücksichtslosen Art, wie der Philosoph die ihm im ganzen offensichtlich wohl geläufigen Tatsachen der Chemie (und der Physik) in sein philosophisches System einordnet, in dem der Wille das einzig Maßgebende ist. Zu welchen jedem naturwissenschaftlichen Denken widersprechenden Aussagen diese Behandlung der chemischen Vorgänge führt, wie sie in vielen Fällen eine in der Sache und noch mehr im Ausdruck höchst überhebliche Kritik der Naturwissenschaften zur Folge hat, das möge der Leser in MITTASCHS Büchlein nachlesen. Er wird die darauf verwendete Zeit nicht bereuen, aber er wird dann auch den Verfasser bewundern und ihm Dank wissen für die wohlwollende Art, mit der er sich bemüht, und vielfach erfolgreich bemüht, in den Worten Schopenhauers Anklänge und Vorstufen zu den Auffassungen zu finden, die wir heute von den behandelten Erscheinungen haben.

Jedenfalls ist das Büchlein ein Erzeugnis ausgiebigen Nachdenkens und stark zum Nachdenken anregend. *Bodenstein.*

Spectrochimica Acta. Ein Forschungsarchiv herausgegeben von R. BRECKPOT (Louvain), A. GATTERER (Castel Gandolfo), W. GERLACH (München), G. SCHEIBE (München), F. TWYMAN (London). Berlin: Julius Springer 1939. I. Band, 1. Heft, 92 Seiten mit 56 Textabbildungen. 8.60 RM.

Eine neue international gehaltene Zeitschrift auf einem zweifellos sehr aktuellen und viel bearbeiteten Gebiet. Das erste Heft bringt folgende Abhandlungen:

KAISER, H.: Beobachtungen über Abfunkvorgänge bei der Spektralanalyse van Aluminiumlegierungen.

MCCLELLAND, J. A. C. and KENNETH WHALLEY, H.: The Quantitative Spectrographic Analysis of Solder, Spelter, Magnesium and Aluminium Alloys.

GATTERER, A. und JUNKES, J.: Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium.

SCHEIBE, G. und MARTIN, J.: Über eine neue Anwendung der Emissionsspektroskopie zur lokalen Mikroanalyse.

ROLLWAGEN, WALTER: Die physikalischen Erscheinungen der Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die spektralanalytischen Untersuchungsmethoden.

Diese Abhandlungen füllen 82 Seiten; den Rest des Heftes von 10 Seiten nehmen Referate ein, in denen W. GERLACH, G. LIMMER, W. ROLLWAGEN in deutscher, R. BRECKPOT (Louvain) in französischer und ein ungenannter Verfasser, vermutlich der Mitherausgeber F. TWYMAN (London), in englischer Sprache Bücher und Abhandlungen besprechen.

Soweit das nach einem ersten Heft möglich ist, kann dem Unternehmen zweifellos eine gute Prognose gestellt werden[1]); die Namen der Herausgeber und Referenten, die Ausstattung des Springerschen Verlags und, last not least, die in diesem Heft vereinigten Abhandlungen bürgen dafür.

Und daß ein Bedürfnis nach einer derartigen Zeitschrift vorliegt, ist wohl auch nicht zu leugnen.

Eine Bemerkung: Der Platz des Inhaltsverzeichnisses zwischen den Anzeigen ist für das spätere Auffinden einer gesuchten Abhandlung nicht sehr günstig.

Bodenstein.

E. A. Hauser, Colloidal Phenomena. An Introduction to the Science of Colloids. London: McGraw-Hill Publishing Company Ltd. 1939. 294 S. Geb. 18.— s.

Das Buch beschäftigt sich im wesentlichen mit dem Teil der Kolloidchemie, den man heute als klassisch bezeichnen kann. Es werden die durch das Ultramikroskop erschlossenen anorganischen Sole und Gele, ihre Kinetik (BROWNsche Bewegung und Diffusion), ihre Stabilitätseigenschaften, ferner Grenzflächenerscheinungen (Adsorption und elektrische Erscheinungen) usw. beschrieben. Ein Abschnitt über den Einfluß der Gestalt auf die Viscosität und Optik und ein weiterer über Assoziationskolloide und Mesophasen beschließen das Buch. Hochmolekulare Stoffe, auch Proteine, werden nur am Rande berücksichtigt. Die Darstellung ist durchweg rein qualitativ gehalten. Zum Ausgleich werden in einem Anhang die wichtigsten quantitativen Gesetzmäßigkeiten des Gebietes kurz und übersichtlich zusammengestellt.

Man merkt dem Verfasser eine reiche Unterrichtserfahrung an, denn die Darstellung ist überall einfach, klar und anschaulich. Für einen Teil der heutigen Kolloidchemiker charakteristisch ist die Einstellung des Verfassers zur physikalischen Chemie. Diese wird nur mehr oder weniger als Hilfswissenschaft zugelassen und der Sondercharakter der Kolloidchemie mit einer gewissen Eifersucht betont. Naturgemäß kommen bei dieser Auffassung des Verfassers die Zusammenhänge mit der physikalischen Chemie und der Chemie, auf denen nicht nur nach Ansicht des Referenten die Kolloidchemie als exakte Wissenschaft aufgebaut werden muß, nicht so stark zur Geltung wie etwa in dem bekannten Lehrbuch ZSIGMONDYs.

Wegen seiner guten didaktischen Eigenschaften wird das Buch einem Leser, der sich über das darin behandelte Gebiet schnell orientieren oder daraus Anregungen für den Unterricht schöpfen will, von Nutzen sein. *G. V. Schulz.*

The National Physical Laboratory. Collected Researches. Bd. XXIV. London 1938.

In dem vorliegenden Band der wissenschaftlichen Abhandlungen des National Physical Laboratory in Teddington bei London sind zehn größere Arbeiten ent-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: das war Anfang August geschrieben. Heute muß man sagen: „konnte“.

halten, die sich in der Hauptsache auf die Einheiten beziehen. Zwei Arbeiten behandeln die Fundamentaluntersuchungen des Meteranschlusses an die Lichtzellenlängen (von SEARS und Mitarbeitern). Weiterhin wird berichtet über die internationale Vergleichung der Temperaturskala in dem Temperaturgebiet zwischen 660° und 1063° C, bei der die drei Staatsinstitute, the National Bureau of Standards in Washington, the National Physical Laboratory in London und die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin zu sehr gut übereinstimmenden Resultaten gelangen, und über die internationale Temperaturskala zwischen 0° und 100° C. Sodann sind auf dem elektrischen Gebiet die wichtigsten Arbeiten über die internationale Bestimmung der elektromotorischen Kraft mittels Silbervoltameter (von VIGOUREUX), bei der ebenfalls die obengenannten drei Staatsinstitute gemeinsame Messungen durchgeführt haben und zu sehr befriedigender Übereinstimmung (von $1 \cdot 10^{-5}$) gelangt sind. Zwei weitere sehr ausführliche Arbeiten (beide von VIGOUREUX) behandeln die Absolutbestimmung des Ampere mittels Stromwaage und die Bestimmung des Verhältnisses von internationalem zu absolutem Ohm nach der LORENZschen Methode. *A. Schulze.*

R. C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge: University Press 1939. XI, 388 S. 18.— s.

Statt eine bloße Beschreibung einzelner Kristallstrukturen zu geben, zeigt der Verfasser in diesem Buch, wie wir sie heute aus der Natur der einzelnen atomaren Bausteine und der zwischen diesen wirkenden Kräfte verstehen können.

Den Ausgangspunkt der Darstellung bildet daher eine eingehende Diskussion dieser Kräfte und der durch das Vorherrschen der einen oder anderen bedingten Bindungstypen (Ionenbindung, homöopolare Bindung, metallische Bindung, VAN DER WAALSsche Bindung). Deren allgemeine Eigenschaften werden aus der Natur der Bindungskräfte verständlich gemacht.

Der zweite Hauptteil gibt eine mehr in Einzelheiten eingehende Beschreibung der verschiedenen Strukturtypen. Hierbei werden an erster Stelle die Metalle und Legierungen behandelt, letztere unter besonderer Berücksichtigung der interessanten Ordnungserscheinungen. Nach dem weniger umfassenden Gebiet der durch homöopolare Valenzkräfte zusammengehaltenen Gitter (Diamant) werden besonders ausführlich die Ionenkristalle besprochen. Hier unterscheidet EVANS isodesmische, mesodesmische und anisodesmische Strukturen. Bei ersteren ist die Beziehung eines Anions zu allen benachbarten Kationen exakt oder wenigstens ungefähr dieselbe, während bei den letzteren eine ausgesprochene Bevorzugung je eines Nachbarkations besteht. In einem Falle ist der Kristall ein fest zusammenhängendes Gebilde, im anderen ist er in Gruppen von Ionen gegliedert. Die mesodesmischen Kristalle bilden einen wichtigen Übergangsfall (Silicate). Hydrate, sowie Kristalle mit *H*- und *OH*-Ionen lassen sich in die Reihe der anderen schlecht einordnen und finden daher gesonderte Behandlung. In diesem Zusammenhang werden auch die Wasserstoff- und die Hydroxylbindung vom kristallographischen Gesichtspunkt eingehend besprochen. Den Abschluß bildet eine Behandlung der durch VAN DER WAALSschen Kräfte locker zusammengehaltenen Gitter der Molekülverbindungen, wobei vor allem über die modernen röntgenographischen Strukturbestimmungen aromatischer Verbindungen berichtet wird.

Bei bewußtem Verzicht auf die Behandlung aller Einzelfälle ist es dem Verfasser durch die Betonung der grundlegenden physikalischen Bauprinzipien gelungen, eine äußerst anregende Darstellung des Gebietes zu geben. Im ersten Teil, der die physikalischen Grundlagen behandelt, sind allerdings einige Einzelheiten nicht ganz richtig wiedergegeben, und die Literaturzitate sind durch eine etwas einseitige Bevorzugung der in englischer Sprache erscheinenden Zeitschriften mitunter ungerecht. Der tatsächliche Wert dieses vorzüglichen Buches wird aber dadurch nicht beeinträchtigt. *Förster.*

Sir Chandrasekhara Venkata Raman. 1888 — 7. November — 1938. Jubilee Volume of original papers. (The Indian Academy of Science, Bangalore.) 322 S.

Dieser Festband wurde anläßlich des 50. Geburtstages des bekannten indischen Physikers herausgegeben, sein Inhalt setzt sich aus Beiträgen der Schüler Ramans und seiner Fachkollegen aus aller Welt zusammen. Es ist nicht möglich, diese Originalarbeiten (es sind deren 38) hier einzeln zu referieren und die Verfasser zu nennen, die ihren Dank und ihre Anerkennung auf diese Weise zum Ausdruck gebracht haben. Außer den Landsleuten des Verfassers haben insbesondere die Angehörigen des Grazer Physikalischen Instituts eine größere Zahl von Beiträgen geliefert. Es versteht sich von selbst, daß die Arbeiten, welche den Raman-Effekt zum Gegenstand haben, den weitaus größten Teil des Bandes einnehmen. Daneben finden sich jedoch auch Beiträge aus anderen Gebieten der physikalischen Wissenschaft, die in engerem Zusammenhang mit Ramans eigenen Arbeiten stehen. Die Bedeutung der Leistungen dieses Forschers für das Gesamtgebiet der Physik wird hierdurch in überzeugender Weise zum Ausdruck gebracht. *Förster.*

H. Mohler, Beziehungen der Chemie zum neuen Weltbild der Physik. Jena: G. Fischer 1939. 27 S. Brosch. 1.20 RM.

Diese Schrift schildert den engen Zusammenhang zwischen den Valenztheorien der Chemie und den Vorstellungen der modernen Atomphysik. Dabei wird insbesondere der wichtige Begriff der Mesomerie von beiden Gesichtspunkten aus eingehend diskutiert. *Förster.*

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.